

ELIAS DA COSTA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE DIFERENTES NANOCOMPÓSITOS TiO₂/C

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Patricio G. P. Zamora

Curitiba

2011

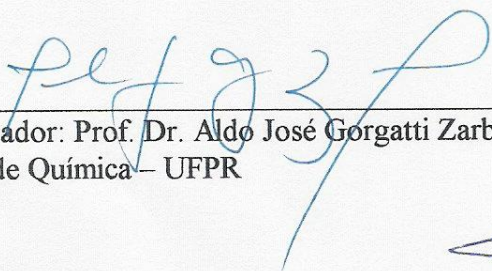
TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE DIFERENTES NANOCOMPÓSITOS TiO_2/C


por

ELIAS DA COSTA

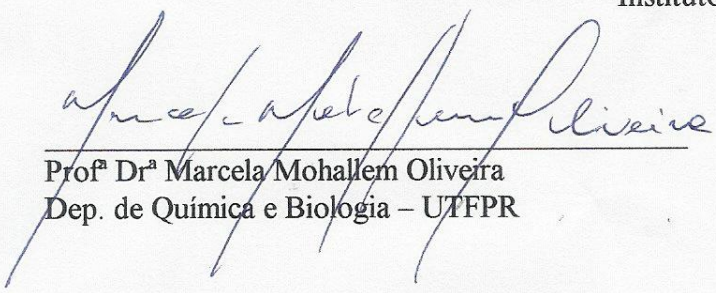
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:




Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR



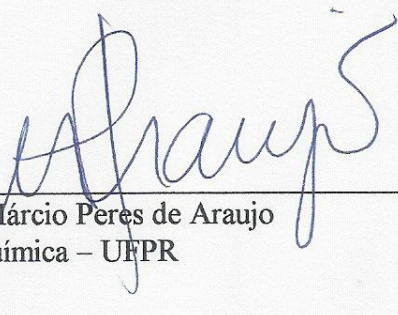
Prof. Dr. Flavio Maron Vichi
Instituto de Química - USP



Prof. Dr.ª Marcela Mohallem Oliveira
Dep. de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Herbert Winnischofer
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 31 de agosto de 2011.

Costa, Elias da

Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO_2/C / Elias da Costa. – Curitiba, 2011.

135 f. : il.; tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin

Co-orientador: Patricio G. Peralta-Zamora

1. Dióxido de titânio. 2. Nanopartículas. I. Zarbin, Aldo José Gorgatti. II. Peralta-Zamora, Patricio G. III. Título.

CDD 546.512

Dedico este trabalho àqueles que, incondicionalmente, sempre fizeram o possível e o impossível para que eu chegasse até aqui. Aos meus pais, José Maria da Costa e Anita Cândida de Jesus Costa, por suas histórias de sucesso na educação dos filhos, diante de todas as adversidades e o exemplo de vida. A minha adorada esposa, Luciana Tozetto, que sempre esteve do meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis. A meus filhos, Lucas Tozetto da Costa e Adrian Tozetto da Costa, motivo de entusiasmo e paixão pela vida. Aos meus irmãos e demais familiares pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

* Ao meu orientador Prof. Aldo J. G. Zarbin, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, e por todos os anos de orientação. Obrigado pela paciência, compreensão e amizade durante todos estes anos.

* Ao meu co-orientador Prof. Patricio Peralta-Zamora, pela orientação, paciência e incentivo durante todos estes anos.

* Aos professores Dr. Herbert Winnischofer e Dr. Marcio Perez de Araujo por participarem do exame de qualificação e defesa da tese colaborando muito na confecção do trabalho.

* A Prof. Dra. Noemi Nagata, pelas diversas contribuições realizadas durante o exame de qualificação.

* À Prof. Dra. Marcela Mohallem Oliveira, por ter participado da banca de defesa da tese colaborando muito para o desenvolvimento final do trabalho.

* Ao Prof. Dr. Flavio Maron Vichi, por ter participado da banca de defesa da tese colaborando muito para o desenvolvimento final do trabalho.

* A todos os colegas e amigos do GQM, pelo convívio prazeroso, pelas discussões científicas e inesquecíveis momentos de descontração: Adir, Carol, Eryza, Foz, Hyani, Marcela, Mascote, Rodriguinho, Samantha e Salsicha.

* A todos os colegas do LabQAM, que sempre permitiram que a experiência de trabalhar neste laboratório fosse muito agradável e prazerosa: Prof. Marco, Gil, Lutécia, Marcus

Vinicius, Eliane, Fernanda, Arlene, Marco Durigan, Caio, Cesar, Belissa, Marcela, Sandra, Vânia, Vanessa, Mônica, Lucélia, Teresinha e Loraine.

* Aos funcionários do corpo técnico-administrativo e professores da UFPR, em especial aos do Departamento de Química.

* A minha esposa Luciana e meus filhos Lucas e Adrian, por serem grandes companheiros em todos os momentos.

* A todos os meus amados familiares, que sempre me apoiaram, incentivaram, torceram, e vibraram comigo por cada passo dado e por cada vitória alcançada, em especial a minha Tia Julieta que me “adotou” nesse período de estudos aqui em Curitiba.

* A todos meus queridos amigos, suporte nas horas difíceis e companheiros nos momentos de alegria. Em especial aos sempre amigos e irmãos Mascote, Salsicha, Rodriguinho, Foz e Adir.

* A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 A síntese de nanomateriais	1
1.1.1 Processo sol-gel	1
1.1.2 Dióxido de titânio (TiO ₂).....	4
1.2 Fotocatálise Heterogênea (FH).....	7
1.2.1 Fotocatálise Heterogênea com TiO ₂	11
1.3 Formas de Carbono.....	13
1.3.1 Poli-álcool furfurílico (PFA)	18
1.3.2 Nanocompósitos TiO ₂ /C	19
1.4 Tratamento de água contaminada por corantes.....	23
2. OBJETIVOS.....	28
2.1 Objetivos gerais.....	28
2.2 Objetivos específicos.....	28
3. EXPERIMENTAL	29
3.1 Preparação de Nanopartículas de TiO ₂	29
3.2 Preparação das amostras TiO ₂ /PFA e dos catalisadores TiO ₂ /C	29
3.2.1 Rota A	29
3.2.2 Rota B	30
3.3 Técnicas de caracterização	31
3.3.1 Difractometria de raios X (DRX)	31

3.3.2	Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF)	32
3.3.3	Espectroscopia vibracional Raman:.....	32
3.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	32
3.3.5	Análise térmica (TGA-DSC).....	33
3.3.6	Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	33
3.3.7	Espectroscopia UV-VIS	33
3.4	Tratamento fotocatalítico com radiação artificial	33
3.5	Efeito da temperatura de tratamento térmico na composição e propriedade dos catalisadores	34
3.6	Planejamento Fatorial.....	34
3.7	Efeito da quantidade de polímero na composição e propriedade dos catalisadores	35
3.8	Tratamento fotocatalítico com radiação solar.....	35
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	Caracterização das nanopartículas de TiO ₂	37
4.2	Caracterização das amostras TiO ₂ /PFA e catalisadores TiO ₂ /C	40
4.3	Tratamento fotocatalítico com radiação artificial	53
4.4	Efeito da temperatura de tratamento térmico na composição e propriedades dos catalisadores	59
4.5	Planejamento Fatorial.....	63
4.6	Efeito da quantidade de polímero na composição e propriedades dos catalisadores	71
4.7	Tratamento fotocatalítico com radiação solar.....	73
5.	CONCLUSÕES	78
6.	ETAPAS FUTURAS	80
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C = graus Centígrados

DRX = difratometria de raios X

UV-Vis = ultravioleta – visível

IV-TF= infravermelho com Transformada de Fourier

δ = deformação angular

ν = deformação axial ou estiramento

θ = ângulo

g = grama

h = hora

L = Litros

m = metro

min = minuto

mL = mililitros

mm = milímetros

μg = microgramas

nm = nanômetros

% = porcentagem

s = segundos

T = temperatura

u.a. = unidades arbitrárias

MWCNT = mult walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)

SWCNT = single walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de camada única)

FA = álcool furfurílico

PFA = poli-álcool furfurílico

TiO₂-P25 = amostra de TiO₂ comercial empresa EVONIK

TiO₂-0.2 = amostra de TiO₂ sintetizada com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹

TiO₂-0.4 = amostra de TiO₂ sintetizada com concentração de HCl de 0,4 mol. L⁻¹

TiO₂-0.6 = amostra de TiO₂ sintetizada com concentração de HCl de 0,6 mol. L⁻¹

TiO₂/PFA= amostra de nanocompósito formada por TiO₂ e poli-álcool furfurílico

TiO₂/C= amostra de nanocompósito formada por TiO₂ e carbono

Ti/FA = titânio/álcool furfurílico

Ti:FA = proporção titânio/álcool furfurílico

TiO₂/PFA-0.2-0.4 = amostra obtida após polimerização do FA sobre as nanopartículas de TiO₂-0.2 com proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/PFA-0.2-1 = amostra obtida após polimerização do FA sobre as nanopartículas de TiO₂-0.2 com proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/PFA-0.4-0.4 = amostra obtida após polimerização do FA sobre as nanopartículas de TiO₂-0.4 com proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/PFA-0.4-1 = amostra obtida após polimerização do FA sobre as nanopartículas de TiO₂-0.4 com proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/PFA-0.6-0.4 = amostra obtida após polimerização do FA sobre as nanopartículas de TiO₂-0.6 com proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/PFA-0.6-1 = amostra obtida após polimerização do FA sobre as nanopartículas de TiO₂-0.6 com proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/PFA-0.2-0.4-B = amostra obtida em rota de síntese denominada B, consistindo na polimerização do FA juntamente com a síntese de TiO₂ via sol-gel com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/PFA-0.2-1-B = amostra obtida em rota de síntese denominada B, consistindo na polimerização do FA juntamente com a síntese de TiO₂ via sol-gel com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/PFA-0.4-0.4-B = amostra obtida em rota de síntese denominada B, consistindo na polimerização do FA juntamente com a síntese de TiO₂ via sol-gel com concentração de HCl de 0,4 mol. L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/PFA-0.4-1-B = amostra obtida em rota de síntese denominada B, consistindo na polimerização do FA juntamente com a síntese de TiO₂ via sol-gel com concentração de HCl de 0,4 mol. L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/PFA-0.6-0.4-B = amostra obtida em rota de síntese denominada B, consistindo na polimerização do FA juntamente com a síntese de TiO₂ via sol-gel com concentração de HCl de 0,6 mol. L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/PFA-0.6-1-B = amostra obtida em rota de síntese denominada B, consistindo na polimerização do FA juntamente com a síntese de TiO₂ via sol-gel com concentração de HCl de 0,6 mol. L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/C-0.2-0.4 = amostra obtida após pirólise da amostra TiO₂/PFA-0.2-0.4 em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-1 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-1** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.4-0.4 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.4-0.4** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.4-1 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.4-1** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.6-0.4 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.6-0.4** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.6-1 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.6-1** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-0.4-B = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4-B** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-1-B = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-1-B** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.4-0.4-B = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.4-0.4-B** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.4-1-B = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.4-1-B** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.6-0.4-B = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.6-0.4-B** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.6-1-B = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.6-1-B** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.1-0.2-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,2

TiO₂/C-0.1-0.4-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/C-0.1-0.6-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,6

TiO₂/C-0.1-1-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:1

TiO₂/C-0.1-2-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:2

TiO₂/C-0.1-3-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:3

TiO₂-0.2-400 = amostra sintetizada com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ sendo pirolizada posteriormente em atmosfera de argônio a 400°C por um período de 120 minutos

TiO₂-0.2-500 = amostra sintetizada com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ sendo pirolizada posteriormente em atmosfera de argônio a 500°C por um período de 120 minutos

TiO₂-0.2-600 = amostra sintetizada com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ sendo pirolizada posteriormente em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos

TiO₂-0.2-700 = amostra sintetizada com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ sendo pirolizada posteriormente em atmosfera de argônio a 700°C por um período de 120 minutos

TiO₂-0.2-900 = amostra sintetizada com concentração de HCl de 0,2 mol. L⁻¹ sendo pirolizada posteriormente em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-400 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4** em atmosfera de argônio a 400°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-500 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4** em atmosfera de argônio a 500°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-600 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4** em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-700 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4** em atmosfera de argônio a 700°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.2-900 = amostra obtida após pirólise da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4** em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos

TiO₂/C-0.1-0.2-40-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,2

TiO₂/C-0.1-0.2-80-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,2

TiO₂/C-0.1-0.6-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,6

TiO₂/C-0.1-0.2-80-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,2

TiO₂/C-0.4-0.2-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,2

TiO₂/C-0.4-0.2-80-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,2

TiO₂/C-0.4-0.6-40-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,6

TiO₂/C-0.4-0.6-80-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,6

TiO₂/C-0.25-0.4-60-750 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 750°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 60°C com concentração de HCl de 0,25 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,4

TiO₂/C-0.2-0.1-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 60°C com concentração de HCl de 0,2 mol L⁻¹ e proporção molar Ti:FA de 1:0,1

TiO₂-0.1-40-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹

TiO₂-0.1-80-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹

TiO₂-0.1-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹

TiO₂-0.1-80-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,1 mol L⁻¹

TiO₂-0.4-40-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹

TiO₂-0.4-80-600 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 600°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹

TiO₂-0.4-40-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 40°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹

TiO₂-0.4-80-900 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 900°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 80°C com concentração de HCl de 0,4 mol L⁻¹

TiO₂-0.25-60-750 = amostra obtida após pirólise em atmosfera de argônio a 750°C por um período de 120 minutos de amostra de TiO₂ sintetizada a 60°C com concentração de HCl de 0,25 mol L⁻¹

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de catálise ácida.	3
Figura 2: Mecanismo de catálise básica.	3
Figura 3: Formas estruturais do TiO_2 : (A) Rutilo, (B) Anatase e (C) Bruquita.	5
Figura 4: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução e formas simuladas dos nanocristais de TiO_2 . (A) forma de bala, (B) forma de diamante. ...	6
Figura 5: Etapas primárias do mecanismo fotocatalítico em uma partícula de TiO_2 . As espécies A e D são respectivamente, a espécie reduzida e a espécie oxidada.	12
Figura 6: Diferentes alótropos dos nanomateriais de carbono. Muitas propriedades químicas e eletrônicas dos nanomateriais de carbono são determinadas pelo estado de hibridização dominante entre as ligações carbono-carbono.....	14
Figura 7: As diversas formas alotrópicas do carbono e suas configurações espaciais e morfológicas.	16
Figura 8: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo (CV).	17
Figura 9: Produtos da primeira etapa da reação de polimerização do FA.	18
Figura 10: Material carbonáceo pouco poroso obtido após carbonização de resinas PFA.	19
Figura 11: Esquema de formação de nanocompósitos entre polímero e partículas inorgânicas.	20
Figura 12: Nanopartículas de TiO_2 adsorvidas sobre carbono poroso, e o processo de difusão dos contaminantes.	21
Figura 13: Estrutura química dos corantes sintéticos mais freqüentemente estudados em experimentos de degradação.....	25
Figura 14: Estrutura química do corante azul QR-19	26
Figura 15: Representação do Reator Fotoquímico de Bancada.....	34
Figura 16: Esquema (A) e foto (B) do reator fotoquímico solar	35

Figura 17: Difrátogramas de raios X das amostras de TiO_2 . A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.....	37
Figura 18: Histogramas obtidos das dispersões de nanopartículas de TiO_2 em água, através de DLS: (a) TiO_2 -0.2; (b) TiO_2 -0.4; (c) TiO_2 -0.6.....	38
Figura 19: Espectros Raman das amostras de TiO_2 . A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	39
Figura 20: Espectros IV-TF de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.2, TiO_2/PFA -0.2-0.4 e TiO_2/C -0.2-0.4. (B) TiO_2 -0.2, TiO_2/PFA -0.2-1 e TiO_2/C -0.2-1.	40
Figura 21: Espectros IV-TF de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.4, TiO_2/PFA -0.4-0.4 e TiO_2/C -0.4-0.4. (B) TiO_2 -0.4, TiO_2/PFA -0.4-1 e TiO_2/C -0.4-1.	41
Figura 22: Espectros IV-TF de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.6, TiO_2/PFA -0.6-0.4 e TiO_2/C -0.6-0.4. (B) TiO_2 -0.6, TiO_2/PFA -0.6-1 e TiO_2/C -0.6-1.	41
Figura 23: Difrátogramas de raios X de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.2, TiO_2/PFA -0.2-0.4 e TiO_2/C -0.2-0.4. (B) TiO_2 -0.2, TiO_2/PFA -0.2-1 e TiO_2/C -0.2-1. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	42
Figura 24: Difrátogramas de raios X de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.4, TiO_2/PFA -0.4-0.4 e TiO_2/C -0.4-0.4. (B) TiO_2 -0.4, TiO_2/PFA -0.4-1 e TiO_2/C -0.4-1. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	42
Figura 25: Difrátogramas de raios X de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.6, TiO_2/PFA -0.6-0.4 e TiO_2/C -0.6-0.4. (B) TiO_2 -0.6, TiO_2/PFA -0.6-1 e TiO_2/C -0.6-1. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	43
Figura 26: Espectros Raman de conjuntos, TiO_2 e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.2 e TiO_2/C -0.2-0.4. (B) TiO_2 -0.2 e TiO_2/C -0.2-1. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	45
Figura 27: Espectros Raman de conjuntos, TiO_2 e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.4 e TiO_2/C -0.4-0.4. (B) TiO_2 -0.4 e TiO_2/C -0.4-1. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	45
Figura 28: Espectros Raman de conjuntos, TiO_2 e TiO_2/C : (A) TiO_2 -0.6 e TiO_2/C -0.6-0.4. (B) TiO_2 -0.6 e TiO_2/C -0.6-1. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	46
Figura 29: Curva TGA/DSC da amostra TiO_2/PFA -0.2-0.4, sob atmosfera inerte (N_2). ...	47

Figura 30: Curva TGA/DSC da amostra TiO₂/PFA-0.2-0.4 , sob atmosfera de ar sintético.	48
Figura 31: Curva TGA/DSC da amostra TiO₂-0.2 , sob atmosfera de ar sintético.	49
Figura 32: Curvas de TGA em ar sintético e N ₂ : (A) TiO₂ e TiO₂/PFA-0.2-0.4 ;(B) TiO₂ e TiO₂/PFA-0.2-1 .	49
Figura 33: Curvas de TGA em ar sintético e N ₂ : (A) TiO₂ e TiO₂/PFA-0.4-0.4 ;(B) TiO₂ e TiO₂/PFA-0.4-1 .	50
Figura 34: Curvas de TGA em ar sintético e N ₂ : (A) TiO₂ e TiO₂/PFA-0.6-0.4 ;(B) TiO₂ e TiO₂/PFA-0.6-1 .	50
Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra TiO₂-0.2 .	51
Figura 36: Imagens das amostras TiO₂/C-0.2 , temos: (A) e (B), imagens de diferentes regiões para a amostra TiO₂/C-0.2-0.4 ; (C) e (D), imagens de diferentes regiões para a amostra TiO₂/C-0.2-1 .	52
Figura 37: Monitoramento espectrofotométrico do processo de adsorção e de fotocatalise heterogênea do corante azul QR-19 numa concentração de 50 mg L ⁻¹ com 50 mg de catalisador TiO₂/C-0.2-0.4 e dependência do $\ln C/C_0$ em relação ao tempo (min) de reação.	53
Figura 38: Redução da concentração do corante azul QR-19 na região de 590 nm.	54
Figura 39: Adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes amostras TiO₂-C-Rota A ; (B) adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes amostras TiO₂/C- Rota B .	55
Figura 40: Difrátogramas de raios X das amostras TiO₂-0.2 : (A) e TiO₂/C-0.2-0.4 (B) aquecidas sob atmosfera inerte a diferentes temperaturas.	59
Figura 41: Espectros Raman de conjuntos, TiO₂-0.2 e TiO₂/C-0.2-0.4 após tratamento térmico.(A) TiO₂-0.2 ; (B) TiO₂/C-0.2-0.4 em maior detalhamento (C) TiO₂/C-0.2-0.4 . A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.	61

Figura 42: (A) Adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes temperaturas para as amostras TiO₂-0.2 ; (B) adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes temperaturas para as amostras TiO₂/C-0.2-0.4 .	62
Figura 43: Resultados mostrando a maior eficiência catalítica dos catalisadores produzidos em maior temperatura de pirólise e menor temperatura de síntese (interdependência Ts xTp).	66
Figura 44: Efeito da temperatura de pirólise na adsorção e degradação do corante nas amostras TiO₂/C .	68
Figura 45: Resultados mostrando a menor eficiência catalítica dos catalisadores produzidos em maior temperatura de pirólise e menor concentração de ácido (interdependência Ts x [H ⁺]).	70
Figura 46: Difractogramas das amostras preparadas com diferentes proporções Ti:FA: (1:0,2), (1:0,4), (1:0,6), (1:1), (1:2), (1:3).	72
Figura 47: Monitoramento espectrofotométrico em 590 nm da redução espectral durante a degradação do corante azul QR-19, com amostras sob radiação solar após um período de 60 minutos de reação.	74
Figura 48: Monitoramento espectrofotométrico da redução espectral visualizada para a amostra TiO₂/C-0.2-0.1-900 sob radiação solar em um período de 150 minutos , detalhamento maior na região de 590 nm.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Detalhes experimentais para preparação das amostras TiO₂/PFA e TiO₂/C através da rota A.	30
Tabela 2: Detalhes experimentais para a preparação das amostras TiO₂/PFA e TiO₂/C através da rota B.	31
Tabela 3: Proporção entre fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) presente nas amostras de TiO₂ , calculados a partir dos difratogramas de raios X.	38
Tabela 4: Relação entre fases anatase e rutilo das diferentes amostras TiO₂/C , calculadas por DRX.	44
Tabela 5: Quantidade de carbono presente nos catalisadores TiO₂/C preparados pela rota A.	50
Tabela 6: Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica do azul QR-19 a partir dos catalisadores TiO₂/C e valores da constante de velocidade observável (<i>k_a</i>) para a reação assumida como sendo de primeira ordem.	55
Tabela 7: Comparativo entre os resultados de adsorção de corantes a partir de amostras formadas por nanopartículas de TiO₂ e catalisadores TiO₂/C preparados pela rota A após 30 minutos.	56
Tabela 8: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) nas amostras obtidas pelo tratamento térmico do TiO₂-0.2 e TiO₂/C-0.2-0.4 , calculados por difratometria de raios X.	60
Tabela 9: Dados obtidos por espectroscopia Raman para as amostras TiO₂/C-0.2-0.4	62
Tabela 10: Resultados de adsorção e de degradação fotocatalítica do azul QR-19 a partir das amostras obtidas pelo tratamento térmico do TiO₂-0.2 e TiO₂/C-0.2-0.4	63
Tabela 11: Planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}) para otimização do processo fotocatalítico utilizando-se nanocompósitos TiO₂/C . (Corante azul QR-19, 250 mL; 50 mg L ⁻¹ ; O ₂ , 50 mL min ⁻¹ ; tempo de reação de 30 minutos).	64

Tabela 12: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X e resultados de adsorção para o azul QR-19 em 590 nm após 30 minutos no escuro a partir das amostras de TiO₂/C preparadas para o planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}).....	66
Tabela 13: Planejamento fatorial (2^3) para otimização do processo fotocatalítico utilizando-se nanocompósitos TiO₂ . (Corante azul QR-19, 250 mL; 50 mg L ⁻¹ ; O ₂ , 50 mL min ⁻¹ ; tempo de reação de 30 minutos).	69
Tabela 14: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X e resultados de adsorção para o azul QR-19 em 590 nm após 30 minutos no escuro a partir das amostras de TiO₂ preparadas para o planejamento fatorial (2^3).	71
Tabela 15: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X para a amostra TiO₂-0.1-40 e demais amostras TiO₂/C-0.1-900	72
Tabela 16: Resultados de adsorção e de degradação fotocatalítica do azul QR-19 a partir das amostras obtidas pelo tratamento térmico do TiO₂-0.1-40 produzindo amostras TiO₂/C-0.1-900	73
Tabela 17: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X das amostras submetidas a radiação solar UV-A.	75
Tabela 18: Resultados da remoção do corante azul QR-19 na região do cromóforo em 590 nm, a partir das amostras submetidas à radiação solar UV-A em diferentes tempos.	76

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo desenvolver a síntese de nanopartículas de **TiO₂** pelo processo sol-gel com 3 tamanhos diferentes. Após estudo, três amostras foram obtidas. Estas amostras foram comparadas com as nanopartículas de **TiO₂-P25** comercial.

Novos nanocompósitos foram formados entre as nanopartículas de **TiO₂** – obtidas pelo método sol-gel – e o polifurfuril álcool (PFA), através de duas rotas de síntese, baseadas na adição do furfuril álcool antes e após a formação das nanopartículas de **TiO₂**.

As amostras **TiO₂/PFA** preparadas foram submetidas a pirólise numa temperatura de 900°C, obtendo-se os nanocompósitos **TiO₂/C**, em seguida foram caracterizadas por difratometria de raios X, espectroscopia Raman e IV-TF. Os nanocompósitos **TiO₂/C** produzidos foram avaliados através de ensaios de adsorção e degradação fotocatalítica de corantes orgânicos reativos.

Os melhores resultados obtidos foram para os nanocompósitos produzidos após a formação das nanopartículas de **TiO₂**, em especial a amostra **TiO₂/C-0.2-0.4** com fase majoritária rutilo em presença de carbono desordenado, fato não encontrado na literatura para esta rota de síntese. Partindo-se desta amostra foi realizado estudo mais aprofundado, visando melhor compreensão a respeito da influência do tratamento térmico nas composições e propriedades dos catalisadores. Para tanto amostras **TiO₂/PFA-0.2-0.4** foram preparadas e pirolisadas em temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 900°C, visando a síntese de diferentes nanocompósitos **TiO₂/C-0.2-0.4**. Comparativamente o mesmo procedimento foi realizado para sua amostra de origem **TiO₂-0.2** sem carbono.

Como são diversas as variáveis de síntese, foi realizado um planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ para os nanocompósitos **TiO₂/C** buscando avaliar simultaneamente o efeito de quatro variáveis importantes : temperatura de síntese, proporção de catalisador, proporção Ti:FA e temperatura de pirólise.

Comparativamente realizou-se o planejamento fatorial 2³ somente com amostras de **TiO₂** para confirmação de que os ótimos resultados de adsorção e degradação fotocatalítica obtidos para as amostras sintetizadas **TiO₂/C** não ocorreram somente em virtude da presença da fase rutilo, mas sim devido à presença de efeito sinérgico entre as estruturas de carbono desordenado e o óxido.

A partir das informações obtidas nos estudos anteriores, foi realizado um estudo da influência da quantidade de carbono presente nos nanocompósitos. Para tanto, diferentes amostras foram feitas com quantidades crescentes de polímero. As amostras foram pirolisadas, caracterizadas e submetidas a ensaios de adsorção e fotocatalise heterogênea.

Por fim, em função dos resultados promissores obtidos nos estudos com o reator fotoquímico de bancada com radiação artificial, e visando simplificar o sistema de tratamento em estudo, ensaios de degradação fotocatalítica foram conduzidos na presença de radiação solar com amostras de diferentes composições estruturais. Também foi avaliado a amostra **TiO₂-0.2** que deu origem aos nanocompósitos estudados e também comparativamente o comercial **TiO₂-P25**

Ficou comprovado que as amostras **TiO₂/C** apresentam excelentes respostas catalíticas e de adsorção, sendo que amostras com alta proporção da fase rutilo apresentaram os melhores resultados, tanto sob radiação artificial quanto sob radiação solar.

ABSTRACT

This work aimed to develop the controlled synthesis of **TiO₂** nanoparticles by sol-gel process, in 3 different sizes. After a detailed study, 3 samples were obtained and compared to commercial **TiO₂-P25** nanoparticles.

New nanocomposites were formed from **TiO₂** nanoparticles - obtained as a result of sol-gel method - and poly(furfuryl) alcohol (PFA) through two routes of synthesis, based on the addition of furfuryl alcohol before and after the formation of **TiO₂** nanoparticles.

The **TiO₂/PFA** samples prepared were pyrolyzed at 900°C, obtaining **TiO₂/C** nanocomposites, then they were characterized by X-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy. The **TiO₂/C** nanocomposites produced were evaluated with adsorption and photocatalytic degradation tests of organic reactive dyes.

The best results were obtained for the nanocomposites produced after the formation of **TiO₂** nanoparticles, in particular the **TiO₂/C-0.2-0.4** sample, with a rutile major phase in the presence of disordered carbon, a fact that wasn't found in the literature for this synthesis route. This sample was further studied seeking a better understanding of the heat treatment influence in the compositions and properties of the catalysts. Both **TiO₂/PFA-0.2-0.4** samples were prepared and pyrolyzed at 400°C, 500°C, 600°C, 700°C and 900°C, in order to synthesize distinct **TiO₂/C-0.2-0.4** nanocomposites. Comparatively, the same procedure was carried out for its sample of origin, **TiO₂-0.2** without carbon.

Due to the several synthesis variables, it was performed a 2⁴⁻¹ fractional factorial planning for the **TiO₂/C** nanocomposite, aiming to evaluate simultaneously the effect of four important variables: the synthesis temperature, the catalyst ratio, the ratio Ti:FA and the pyrolysis temperature.

In order to compare, it was carried out the 2³ factorial design only with **TiO₂** samples to confirm that the excellent adsorption and photocatalytic degradation results obtained for the **TiO₂/C** samples synthesized weren't a result of the rutile phase presence, but due to the presence of synergistic effect between the disordered carbon structures and oxide.

From the information obtained in previous studies, we performed a study of the carbon amount influence present in the nanocomposite. For this purpose, different samples were made with increasing amounts of polymer. Then, they were pyrolyzed, characterized and tested for adsorption and heterogeneous photocatalysis.

Finally, based on the promising results obtained in studies with the bench photochemical reactor with artificial radiation, and to simplify the system of study treatment, photocatalytic degradation tests were conducted in the presence of sunlight with different

structural compositions. We also assessed the **TiO₂-0.2** sample, that gave rise to the nanocomposites studied, and in order to compare, the commercial **TiO₂-P25**.

It was proved that the **TiO₂/C** samples have excellent catalytic and adsorption responses. The samples with high proportion of rutile phase showed the best results, both under artificial and solar radiation.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A síntese de nanomateriais

Nanomateriais são materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades.^[1]

As principais vantagens desses materiais são suas propriedades diferenciadas como: propriedades térmicas, mecânicas, eletrônicas, biológicas, dentre outras, fato não encontrado em materiais convencionais, o que possibilita aplicações distintas em várias áreas como química, física, biologia, engenharia e informática. Além da alta resistência mecânica e baixa massa, a maioria das características excepcionais de nanomateriais estão ligadas à suas propriedades de superfície (área, rugosidade, energia e distribuição eletrônica), que permitem melhores interações com diferentes espécies. Tais interações dependem não apenas do método de fabricação, mas também do tamanho e da geometria específica das nanopartículas. Como esperado, essas características combinadas com a capacidade de formar novas ligações e interações, podem afetar a estabilidade e seletividade dos nanomateriais.^[2]

Uma vez que se torne possível controlar as características de tamanho, será também possível o controle das propriedades do material e de funções de dispositivos muito além do conhecimento atual (ou mesmo de aspectos considerados não factíveis). A habilidade de criar estruturas de (ou reduzir para) dimensões em nanoescala conduz a novos materiais como nanotubos de carbono, fios e pontos quânticos, filmes finos, estruturas baseadas em genes, nanodispositivos para liberação controlada de drogas, entre outros.^[3]

Existem inúmeros processos e métodos de síntese de nanomateriais, porém, todos eles podem ser divididos em duas grandes classes distintas: os métodos físicos (chamados *top-down*) partem do material massivo que é fragmentado fisicamente (como exemplo a litografia) até o tamanho nanométrico; e os métodos químicos (ou *bottom-up*), que se baseiam em reações químicas para a obtenção de nanomateriais.^[4]

1.1.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel é parte integrante das técnicas de química coloidal, e consiste numa rota extremamente importante para a síntese de óxidos inorgânicos e diferentes tipos de nanocompósitos. Este método é baseado em reações de “polimerização” inorgânica, e os precursores usualmente empregados são sais inorgânicos ou alcóxidos metáli-

cos, e consistem de espécies contendo um elemento metálico coordenado a vários ligantes, que são muito reativos e reagem rapidamente com água.^[5]

As principais etapas envolvidas na transformação de um precursor molecular num óxido inorgânico, através do processo sol-gel, podem ser sumarizadas nas etapas de hidrólise e policondensação do precursor.

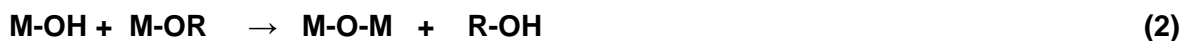
Na primeira etapa, a hidrólise é realizada *via* uma adição nucleofílica da água ao metal, pois a alta eletronegatividade do grupo alcóxido faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos (Equação 1).



Onde **M = Si, Sn, Ti, Al, Mo** etc.^[6]

Considerando M como Ti, a etapa posterior de condensação das espécies M-OH leva à formação de ligações Ti-O-Ti. A água e o álcool, obtidos como produtos da reação, permanecem nos poros da rede. Esta etapa é um processo complexo, que pode ser conduzido por dois mecanismos distintos, de acordo com as condições experimentais:^[7, 8]

1) condensação por oxilação:



2) condensação por oxilação:



A ocorrência de vários estágios de hidrólise e condensação resulta na formação de uma rede MO_n . Quando existe um número suficiente de ligações M-O-M em uma determinada região, ocorre a formação, por efeito cooperativo, de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares dispersas no líquido (sol), com a superfície repleta de grupos OH.^[9]

Essas etapas de condensação podem ser catalisadas por bases ou ácidos, de modo que a cinética de oxilação é fortemente dependente do pH. No caso da sílica, em meio ácido obtém-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais).^[7, 8]

Os mecanismos de catálise ácida ou básica são os seguintes:^[10]

a) mecanismo de catálise ácida: em condições ácidas, o grupamento alcóxido é protonado rapidamente. A densidade eletrônica do átomo metálico é diminuída, fazendo-o mais eletrofílico e mais susceptível a ataques da água, resultando na formação de um

estado de transição pentacoordenado com um mecanismo do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$.^[5] O estado de transição decompõe-se por deslocamento, produzindo álcool e invertendo o tetraedro de titânio, como mostrado na Figura 1.^[7]

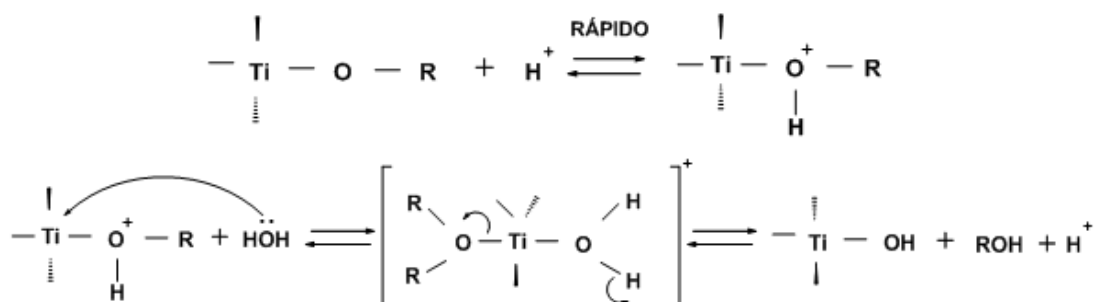


Figura 1: Mecanismo de catálise ácida.

b) mecanismo de catálise básica: a hidrólise, quando realizada por meio de catálise básica, procede muito mais lentamente que a hidrólise ácida, quando utilizada a mesma concentração de catalisador.^[11] Embora a hidrólise seja lenta, ela tende a ser completa e irreversível.^[12, 13] Os átomos de oxigênio do grupamento alcóxido tendem a repelir-se do grupo nucleofílico, OH^- . Sob as condições básicas, o ânion OH^- é mais propenso ao ataque do átomo metálico. Um mecanismo tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ tem sido proposto no qual o OH^- substitui o grupamento O-R com inversão do tetraedro do metal, como mostrado na Figura 2.^[7]

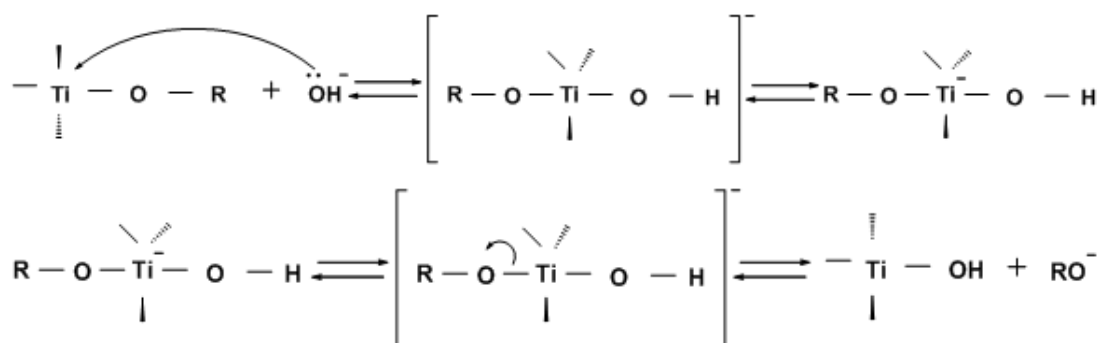


Figura 2: Mecanismo de catálise básica.

Além de ser um método eficiente para preparação de óxidos inorgânicos na forma de pós, filmes, monólitos, nanopartículas, etc., o processo sol-gel também é uma rota bastante versátil para a preparação de diferentes materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânicos. Para isto, a espécie orgânica (ou seu precursor) pode ser adicionada ao meio reacional durante as diferentes etapas descritas anteriormente, ficando incorporada ao material resultante. Algumas vantagens do método sol-gel:

- ✓ materiais obtidos com alta pureza e homogeneidade;
- ✓ temperaturas de processamento inferiores;^[14]
- ✓ possibilidade de controle de todas as etapas que ocorrem durante a passagem do precursor molecular até o produto final;
- ✓ possibilidade de obtenção de materiais com características pré-planejadas, além de possibilitar a obtenção de materiais na forma de pós, monólitos, filmes, etc.^[15]

1.1.2 Dióxido de titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um óxido inerte química e biologicamente, muito utilizado em diversas áreas devido às suas propriedades de semicondutor, além de ser um material que possui baixo custo, alta estabilidade contra fotocorrosão, apresenta superfície hidrofílica e fotoatividade sob radiação ultravioleta.^[16, 17] Na natureza, o TiO₂ é encontrado principalmente nas formas alotrópicas anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). Em laboratório, pode ser sintetizado através de diferentes métodos como precipitação homogênea,^[18, 19] método solvotérmico,^[20, 21] método hidrotérmico,^[22] métodos de microemulsão,^[23] síntese por combustão,^[24] sínteses eletroquímicas,^[25-27] deposição química de vapor (CVD)^[28] e também pelo método sol-gel.^[14, 29-31] Comercialmente, pode ser obtido a baixo custo, p.ex., através da empresa “Evonik” (TiO₂-P25), com composição aproximada de 75% de anatase e 25% de rutilo, e uma área superficial específica de 50 m²g⁻¹.^[32] É um dos catalisadores mais utilizados em processos de degradação fotocatalítica de diferentes materiais, inclusive fármacos.^[33-36]

De modo geral, o TiO₂ apresenta várias aplicações tais como em sensores químicos, produção de energia (células solares e de hidrogênio) e no tratamento de solo, ar e ambientes aquáticos contaminados por diversos tipos de contaminantes.^[37]

A Figura 3 mostra as três formas estruturais mais comuns para o TiO₂.^[38-40] A anatase é termodinamicamente menos estável do que o rutilo, mas sua formação é cineticamente favorecida em baixas temperaturas (< 600 °C).^[41]

O rutilo e a anatase, possuem células unitárias que podem ser descritas como um átomo de titânio coordenado a seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As diferenças apresentadas entre as estruturas dos dois cristais está nas distorções de seus octaedros e na disposição dos mesmos.^[42]

A estrutura da bruquita é ortorrômbica e apresenta cada átomo de titânio coordenado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. A estrutura difere do rutilo e da anatase pela disposição relativa dos octaedros de oxigênio, que se dispõem em zig-zag.^[43, 44]

A bruquita é uma fase que ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar; anatase e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas.^[45]

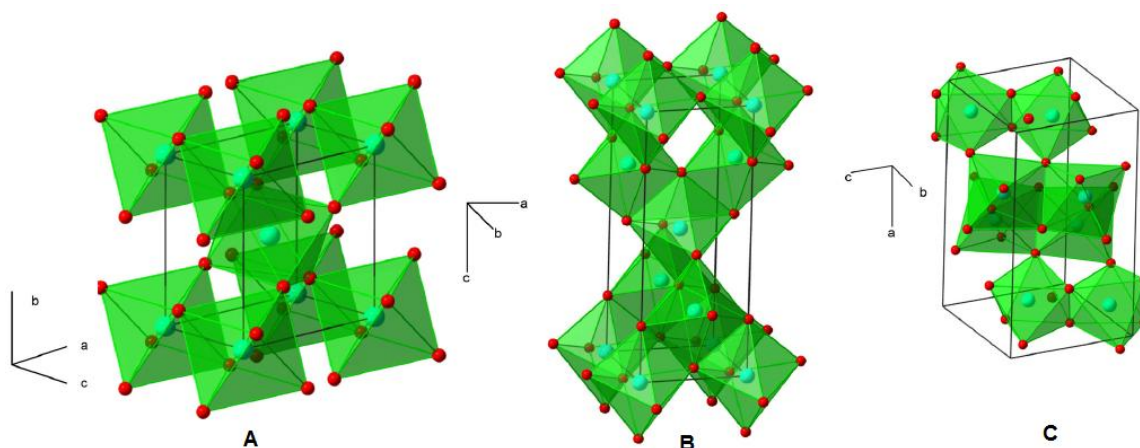


Figura 3: Formas estruturais do TiO₂ : (A) Rutilo, (B) Anatase e (C) Bruquita.

Dadas as inúmeras vantagens apresentadas anteriormente pelo método sol-gel ele é amplamente usado na síntese de óxidos com partículas em escala nanométrica. Além disso, de acordo com as condições de síntese empregadas (tipo de alcóxido precursor, relações estequiométricas dos reagentes, tipo de catálise ácida ou básica, pH, temperatura, etc.) pode-se obter o TiO₂ nas diferentes estruturas cristalinas e com diferentes morfologias e tamanhos de partícula.^[46, 47]

Comumente temos o emprego de diferentes tipos de alcóxidos de titânio para a formação do TiO₂, como tetra-etóxido de titânio^[48], tetra-isopropóxido de titânio^[49-51] e tetra-butóxido de titânio.^[52-54]

Utilizando o isopropóxido de titânio como precursor, Mahshid e colaboradores^[50] prepararam nanopartículas de TiO₂ através da sua hidrólise em diferentes valores de pH. A suspensão resultante foi peptizada de até 60-70 °C por 18-20 h. O tamanho de partícula obtido a partir de uma solução com pH 2 consiste em cristais de anatase pequenos, mesmo à temperaturas inferiores a 100 °C. Quando o pó foi tratado termicamente a 400 °C, o diâmetro das nanopartículas foi de aproximadamente 28 nm. Após calcinação, o tamanho das partículas aumentou. A fase rutilo é formada em temperaturas abaixo de 600 °C e cresce ligeiramente quando aquecido até 800 °C, a morfologia destas amostras é quase esférica em meio ácido.

Giannelis e colaboradores^[55] hidrolisaram o isopropóxido de titânio sob condições ácidas, neutras e básicas, e descobriram que os sistemas catalisados por ácido e base produzem TiO₂ amorfo, enquanto que a hidrólise neutra resulta em um mistura das fases anatase e bruquita. Larbot e colaboradores também hidrolisaram o isopropóxido de titânio e obtiveram óxido de titânio amorfo, que cristalizou como anatase após aquecimento a 180 °C.^[56]

Pottier e colaboradores^[57] conseguiram sintetizar nanopartículas de anatase com tamanhos entre 5-10 nm por precipitação do TiCl_4 em meio aquoso usando agentes estabilizantes como surfactantes.

Surfactantes também foram utilizados na preparação de diversas nanopartículas com boa distribuição de tamanho e dispersividade.^[18, 58, 59] A adição de diferentes complexantes como ácido acético e acetilacetona na matriz da reação ajudou na síntese de nanopartículas monodispersas de TiO_2 .^[18, 58] A forma de nanocristais de TiO_2 pode ser modificada alterando a concentração de surfactante. Por exemplo, em baixas concentrações de ácido láurico, nanocristais em forma de bola e em forma de diamante foram obtidos; em concentrações mais elevadas, formas de bastonetes misturas de nanobastões e nanoformas ramificadas foram observadas, Figura 4.^[60]

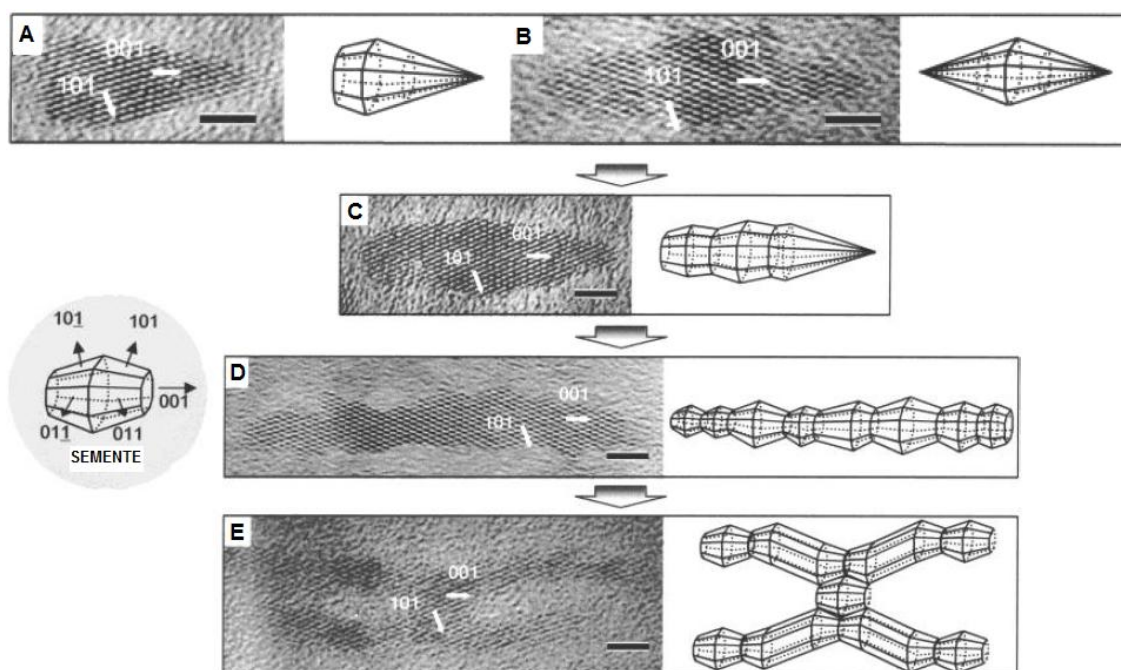


Figura 4: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução e formas simuladas dos nanocristais de TiO_2 . (A) forma de bala, (B) forma de diamante, (C) forma de bastonetes, (D) mistura de nanobastões e (E) nanoformas ramificadas.

Mine e colaboradores utilizaram a dimetilamina como estabilizante, no controle efetivo da reação de hidrólise do alcóxido de titânio para preparar partículas monodispersas de TiO_2 .^[61]

Liu e colaboradores^[62] prepararam nanopartículas de TiO_2 por sol-gel com titanatos inorgânicos e propileno glicol; Zhang e colaboradores^[63] controlaram a temperatura de hidrólise do etóxido de titânio para síntese de fase nanocristalina de anatase e TiO_2 amorfo. Estes métodos têm a desvantagem do processo de calcinação frequentemente levar à aglomeração e ao crescimento das partículas, induzindo a transformação de fase.

Micelas e micelas reversas são comumente empregadas para sintetizar nanopartículas de TiO_2 por sol-gel. As nanopartículas de TiO_2 preparadas por micela ou micela reversa normalmente possuem estrutura amorfa, e a calcinação é necessária para induzir alta cristalinidade. No entanto, este processo normalmente leva ao crescimento e aglomeração de nanopartículas de TiO_2 . A cristalinidade das nanopartículas de TiO_2 , entretanto, normalmente é realizada em temperaturas consideravelmente menores do que as necessárias para a calcinação tradicionais de tratamento no estado sólido. Este procedimento resultou em nanopartículas cristalinas de TiO_2 com dimensões físicas inalteradas e baixa aglomeração.^[64]

O solvente utilizado também influencia na estrutura do óxido. Wang e colaboradores^[65] usaram diferentes tipos de alcoóis resultando na formação de materiais com fases cristalinas e formatos diferenciados, o que significa que o efeito estérico é fundamental para o início da reação.

Diferentes formatos de nanopartículas podem ser obtidos também através da combinação do método sol-gel com o uso de hospedeiros porosos (template) por imersão. Como exemplo, o uso da membrana de alumina anódica em soluções com nanopartículas de TiO_2 com posterior secagem e tratamento térmico.^[66, 67] O inconveniente deste tipo de processo é a separação posterior do material formado do interior do template.

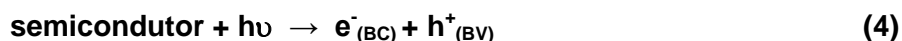
Estas são algumas das inúmeras maneiras possíveis de síntese de TiO_2 *via* sol-gel. Vale ainda ressaltar a importância do controle de todas as reações químicas que envolvem o processo sol-gel, desde a etapa de hidrólise do precursor previamente escolhido em meio ácido ou básico, até a posterior condensação por olação ou por oxilação. Dependendo da forma com que foram conduzidas as reações pode haver a formação de diferentes morfologias e estruturas do TiO_2 .^[50]

1.2 Fotocatálise Heterogênea (FH)

Fotocatálise heterogênea corresponde a um processo de destruição de componentes orgânicos em soluções aquosas, cuja grande vantagem é o fato de ser um tipo de tratamento destrutivo onde o contaminante é degradado através de reações químicas.^[68, 69] Neste processo ocorre a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (mineralização). Também são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações.^[70] Há relativa simplicidade operacional nos sistemas e elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes. A elevada reatividade do radical hidroxila, e conseqüente baixo tempo de meia-vida, faz com que seja

necessária a sua produção no próprio meio reacional.^[71]

O processo de fotocatalise heterogênea ocorre mediante a absorção de um fóton com energia igual ou superior à energia do *band-gap* de um semiconductor (fotocatalisador). Neste caso, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, gerando um buraco na banda de valência do semiconductor (Equação 4).^[72]



Esse par elétron/buraco pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semiconductor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H₂O e OH⁻, segundo as reações (5) e (6):^[73, 74]



Os buracos podem reagir diretamente com o poluente adsorvido no semiconductor, mas normalmente a reação processa-se em meio aquoso, favorecendo a oxidação das moléculas de água ou grupos hidroxila superficiais pelo buraco fotogerado. Conseqüentemente, formam-se radicais hidroxila (HO•) na superfície do catalisador.^[75]

Estes radicais são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas. No primeiro caso, reações de abstração de hidrogênio ou de adição às duplas ligações, ou ainda a anéis aromáticos, promovem a oxidação de substratos mediante a formação de radicais livres que reagem facilmente com o oxigênio dissolvido, formando espécies instáveis que fragmentam até alcançar, eventualmente, a sua completa mineralização. Desta maneira, os compostos orgânicos podem ser oxidados levando à formação de dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos. Adicionalmente, os elétrons da banda de condução que estão livres ou presos na superfície, reduzem o O₂ adsorvido para formar o íon O₂⁻ (Equação (7)), que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron/buraco.^[75]



Além disso, o íon O₂⁻ pode reagir com diversas espécies ou gerar radicais hidroxila.^[75]

Normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos semicondutores como TiO₂ (forma cristalina anatase e rutilo), ZnO e Fe₂O₃,

além de outras espécies menos freqüentes como CdS e WO_3 , utilizados na forma de fina suspensão. Com exceção do CdS e Fe_2O_3 , todos os semicondutores de uso freqüente apresentam um band-gap na região do ultravioleta próximo. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, usualmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão^[76] ou de radiação solar.^[77-80]

Segundo Gogate e Pandit^[81] as variáveis operacionais mais importantes no processo fotocatalítico são:

a. quantidade e tipo de fotocatalisador: a quantidade de catalisador deve ser avaliada até um valor considerado ótimo para o sistema em estudo. O uso de catalisador em excesso reduz a quantidade de energia (fótons) a ser transferida ao meio devido à opacidade. A quantidade do catalisador também depende do tipo e concentração do poluente, bem como da taxa de geração de radicais livres (influenciada pelas condições de operação do reator). Experimentos em escala de laboratório são necessários para se decidir o valor ideal, a menos que os dados estejam disponíveis na literatura;

b. projeto do reator: deve ser feito de tal maneira que a irradiação seja mais uniforme possível, por toda a superfície do catalisador. Este é um problema grave relacionado com projetos em grande escala;

c. comprimento de onda característico da luz irradiada: o comprimento de onda (λ) deve estar no limiar corresponde à energia do band-gap do semicondutor, por exemplo, para o catalisador TiO_2 na forma anatase (gap de energia de 3,02 eV), o comprimento de onda ideal é 400 nm. A luz solar também pode ser usada para a excitação do catalisador em alguns casos, isto resulta em considerável economia financeira para o processo;^[81]

d. concentração inicial do reagente (poluente): para efluentes altamente concentrados, pode não ocorrer destruição, e a diluição é essencial neste caso;^[81]

e. temperatura: geralmente sistemas fotocatalíticos são operados à temperatura ambiente, mas com o lançamento de energia no processo de destruição devido à recombinação de pares elétron/buraco, a temperatura pode aumentar. Se a temperatura for além de 80 °C, resfriamento intermediário é recomendado, pois há uma redução drástica na taxa de reação acima de 80°C. Em temperaturas acima de 80°C, a adsorção exotérmica de poluentes torna-se desfavorável e tende a ser a etapa limitante na reação, levando a uma diminuição da atividade e, conseqüentemente, redução nas taxas de de-

gradação da reação. Na faixa de 20-80 °C, geralmente há fraca dependência das taxas de degradação em relação a temperatura;

f. fluxo radiante: a taxa de reação é diretamente proporcional à intensidade da radiação; variação geralmente linear é observada em intensidades baixas até certa magnitude de intensidade (dependente das condições do reator, bem como a natureza do efluente e tempo);

g. pH do meio reacional: as variações do pH do meio reacional são dependentes do tipo do poluente, do tipo de semicondutor usado no processo de oxidação, ou seja, depende especificamente da interação eletrostática entre a superfície do catalisador (ponto de carga zero – carga superficial neutra) e do poluente. A adsorção do poluente no catalisador favorece as taxas de degradação;

h. aeração: a presença de receptores de elétrons (O_2) é recomendada para impedir a reação de recombinação entre os buracos gerados e os elétrons.^[81]

i. efeito das espécies iônicas presentes ou formadas na reação: presença de íons pode afetar o processo de degradação através de adsorção de contaminantes bloqueando sítios ativos do TiO_2 ; alguns ânions podem absorver radiação UV impedindo que a mesma seja absorvida pelo catalisador.^[81]

Uma comparação quantitativa entre diferentes processos estudados pode ser feita através da comparação das constantes de velocidade. Geralmente, os processos de degradação fotocatalítica seguem o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood,^[82] cuja cinética é representada pela expressão abaixo:

$$r = \frac{k KC}{1 + KC} \quad (8)$$

Onde, **k** é uma constante que inclui vários parâmetros tais como massa do fotocatalisador e eficiência fotônica, entre outros, enquanto que **K** é a constante de adsorção, e **C** é a concentração da espécie a ser degradada.

Partindo-se de uma concentração inicial baixa, como a utilizada em todos os estudos aqui descritos, o termo **KC** no denominador da expressão pode ser negligenciado e a razão começa, aparentemente, a obedecer a uma cinética de primeira ordem:^[82]

$$r = -\frac{dC}{dt} = k KC = k_a C \quad (9)$$

onde, k_a é uma constante observável.

Posteriormente, efetuando-se a integração na forma de $C = f(t)$, obtém-se a seguinte relação:^[83]

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_a t \quad (10)$$

1.2.1 Fotocatálise Heterogênea com TiO₂

Os estudos de fotocatálise heterogênea utilizando semicondutores foram iniciados depois que Fujishima e Honda demonstraram que a irradiação de um fotoanodo de TiO₂ promovia a eletrólise da água, resultando no desprendimento de O₂ no ânodo e de H₂ no cátodo de Pt.^[84]

Dentre todas as formas de TiO₂ a forma amorfa não apresenta atividade fotocatalítica devido às recombinações que ocorrem entre o par elétron/buraco. No caso do TiO₂ cristalino, somente a forma anatase é aceita por ter uma atividade fotocatalítica significativa, enquanto que a forma rutilo é considerada inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos. A razão para isso ainda não é totalmente esclarecida, mas a baixa capacidade de adsorção de O₂ na superfície da fase rutilo é apontada como um dos possíveis fatores.^[85, 86]

A forma anatase tem um *band-gap* de aproximadamente 3,2 eV. Portanto, requer alta energia para ativá-la, o que é conseguido pela irradiação de luz UV (com comprimento de onda menor que 387 nm).^[27, 87, 88] Já o rutilo possui um band-gap 0,2 eV menor que a anatase, ficando aproximadamente em 3,0 eV.^[41]

Há muitas variáveis que influenciam na atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, por exemplo o tamanho da partícula,^[89, 90] morfologia, área superficial, estrutura cristalina^[58] e a intensidade da luz incidente, dentre outras.^[91]

O TiO₂ comercial P-25, possui uma microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação, que promove melhor a separação das cargas inibindo a recombinação.^[32]

O problema de recombinação^[41] é um dos principais fatores que impedem que o TiO₂ seja utilizado como fotocatalisador em larga escala,^[92] pois a fotoatividade do catalisador depende diretamente da sua área superficial e da sua microestrutura cristalina, que deve otimizar a separação de cargas, inibindo a recombinação elétron/buraco que é apontada como o principal fator limitante para o rendimento total do processo de fotocatali-

se com TiO_2 .^[93, 94]

Os detalhes do processo de recombinação estão ilustrados na Figura 5, quando um fóton com uma energia $h\nu$ igual ou superior ao *band-gap*, incide sobre o catalisador, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um buraco na banda de valência. Após a excitação, o destino do elétron separado e do buraco pode seguir vários caminhos, como ilustrado na Figura 5.^[89]

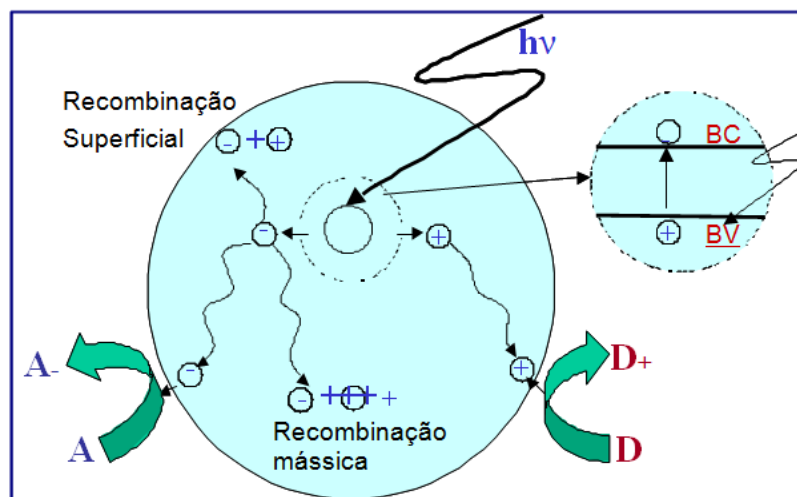


Figura 5: Etapas primárias do mecanismo fotocatalítico em uma partícula de TiO_2 . As espécies A e D são respectivamente, a espécie reduzida e a espécie oxidada.

A Figura 5 ilustra algumas das vias de excitação de elétrons e buracos. A transferência foto-induzida de elétrons para compostos orgânicos adsorvidos ou espécies inorgânicas ou do solvente resulta da migração de elétrons e buracos para a superfície do TiO_2 . O processo de transferência de elétrons é mais eficiente se os compostos orgânicos são pré-adsorvidos na superfície. O consumo de elétrons, por uma espécie aceptora, é necessário para o balanço de cargas no processo fotocatalítico.

O aceptor mais utilizado nesse sistema é o oxigênio, o qual é injetado no meio reacional.^[89]

Recombinação é um processo dominante em cristais de partículas grandes de TiO_2 . Esse efeito pode ser reduzido através da diminuição tamanho de partícula. A distância média entre elétrons e buracos depende da constante dielétrica do material. No caso de TiO_2 anatase, a distância entre o par elétron/buraco é de cerca de 3-4 nm. Após sua formação, os pares elétron/buraco têm que reagir com as moléculas do doador e do receptor, em geral, H_2O e O_2 , formas de espécies ativas que poderiam degradar compostos orgânicos (ou não), mas estão próximas da superfície. A média de tempo de migração do elétron e do buraco de partículas *bulk* para a superfície diminui com a diminuição do tamanho da partícula. Redução no tamanho das partículas também leva a uma maior área superficial, o que aumenta a superfície disponível dos sítios ativos.^[89]

Quando o tamanho da partícula de TiO_2 torna-se extremamente pequeno (ou seja, alguns nm em diâmetro), efeitos de tamanho quântico, como a mudança na cor no espectro de absorção, ocorrem. Mudanças causadas por efeitos de escala nanométrica alteram o *band-gap*, que por sua vez aumenta o potencial redox de elétrons e buracos fotogerados. Portanto, em nanoescala, partículas de TiO_2 devem ser mais fotoativas que partículas macrocristalinas. No entanto, em partículas nanocristalinas de TiO_2 , a recombinação de superfície torna-se um processo importante. No regime de granulometria superfina, a maioria dos pares elétron/buraco gerados estão suficientemente perto da superfície.^[89]

Portanto, existe um tamanho de partícula ideal para o TiO_2 onde o máximo de eficiência fotocatalítica é obtida. Este argumento é corroborado com resultados experimentais obtidos por Liu e colaboradores:^[89] a fotoatividade do TiO_2 aumenta quando o tamanho das partículas é reduzido de 12,8 nm para 9,9 nm, mas diminui quando se reduz para 4,5 nm.

Outro fator principal que impede que o TiO_2 seja utilizado como fotocatalisador em larga escala é que ele somente é ativado sob irradiação UV. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma fração pequena (5%) de radiação UV. Sendo assim, procedimentos que possam estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível são importantes para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 sob radiação solar.^[92]

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas em busca de propriedades otimizadas nos nanomateriais como a diminuição apreciável do *band-gap* e a melhoria da atividade catalítica,^[24] através da misturas de diferentes porcentagens das fases de TiO_2 ,^[95, 96] sínteses através de rotas de preparação distintas,^[93, 94, 97] misturas de diferentes compostos ao TiO_2 ^[98, 99] e a sua modificação com dopantes diversos,^[29] dentre os quais dopantes não-metálicos como C^[100], N^[90] e S^[87, 101], que têm demonstrado eficiência para promover a excitação do TiO_2 sob luz visível e conseqüentemente radiação solar.^[79, 102]

Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO_2 , muitas vezes alargam a banda de absorção para comprimentos de onda maiores, ocasionando maior atividade fotocatalítica devido ao número maior de cargas fotogeradas.^[92]

1.3 Formas de Carbono

O carbono é um dos elementos mais abundantes da natureza, podendo ser encontrado em diversas formas alotrópicas. Na forma alotrópica natural, o carbono se apresenta na forma de grafite e diamante, enquanto que na forma sintética diversos alótropos surgem tais como o carbono amorfo, os fulerenos, os nanotubos de carbono, e recente-

mente o grafeno, sendo que suas características são bastante diferentes, o que faz do carbono um elemento bastante interessante.^[103]

As propriedades químicas, físicas e eletrônicas dos nanomateriais de carbono são fortemente ligadas à conformação estrutural do carbono e assim, a seu estado de hibridização. Estas mudanças de estados de hibridização influenciam na diversidade de compostos orgânicos apresentados, bem como nas consideráveis diferenças entre as diferentes estruturas de carbono elementar (Figura 6).^[104]

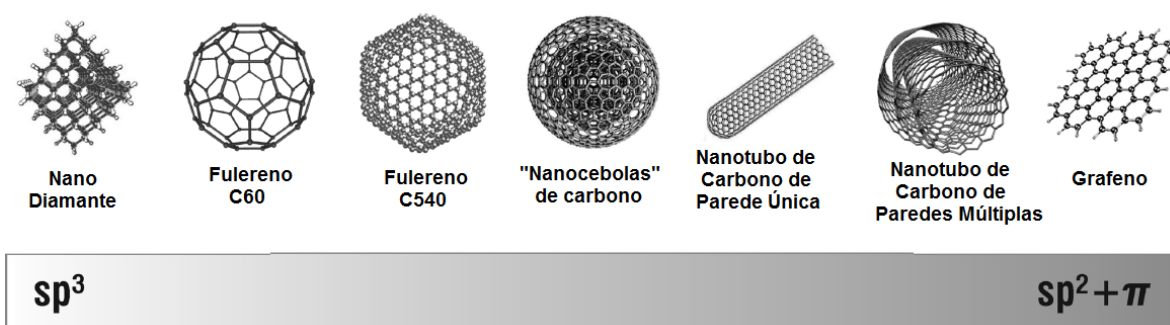


Figura 6: Diferentes alótropos dos nanomateriais de carbono. Muitas propriedades químicas e eletrônicas dos nanomateriais de carbono são determinadas pelo estado de hibridização dominante entre as ligações carbono-carbono.

Em altas temperaturas ou pressões, o carbono assume termodinamicamente hibridização sp^3 favorável à configuração de diamante. Com menores calores de formação, no entanto, o carbono adota a conformação planar e sp^2 formando monocamadas de folhas onde cada átomo de carbono realiza três ligações covalentes sigma e uma única π .^[104]

O diamante bulk apresenta cada carbono ligado covalentemente a quatro outros átomos de carbono sp^3 , com geometria tetraédrica, dando origem a uma rede tridimensional com ligações cruzadas, que confere a propriedade de dureza do diamante. As propriedades do diamante são significativamente afetadas pelo tamanho, uma vez que em escala nanométrica existem altas relações superfície/volume resultando em maior desordem, induzindo a ocorrência de ligações sp^2 .^[105]

O grafite é formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2 , formando uma estrutura lamelar. Cada lamela individual, conhecida como folha de grafeno, interage com as outras através de forças de van der Waals, o que confere ao grafite a propriedade lubrificante. Outras maneiras de construir alótropos de carbono são teoricamente possíveis com a alteração da organização periódica das redes de carbono com hibridização sp^3 , sp^2 e sp .^[106]

Os nanotubos de carbono são materiais formados por uma folha de grafeno

enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca.^[107]

Embora não tão popular como o nanotubo de carbono, o grafeno é outro material que mostra uma grande promessa para o futuro da química. Semelhante ao nanotubo de carbono, o grafeno consiste em folhas de átomos de carbono com hibridação sp^2 composta de anéis de seis membros fornecendo uma área de superfície exposta, que é quase duas vezes maior que as dos nanotubos de carbono de parede única. Outras vantagens deste material que o tornam atraente para diversas aplicações incluem a sua alta resistência mecânica, elasticidade, alta condutividade térmica e ausência de impurezas metálicas. O grafeno pode também ser interligado com nanotubos de carbono para a fabricação de eletrodos transparentes flexíveis de alto desempenho, resultando em filmes com condutividade e propriedades ópticas comparáveis aos comerciais óxido de estanho e índio (ITO).^[2]

Existe, ainda, uma grande família de materiais à base de carbono conhecida genericamente como carbono desordenado (amorfo). Esta classe de materiais é formada por compostos que podem exibir ligações do tipo sp , sp^2 e sp^3 , sendo estes materiais de grande importância tecnológica. Atualmente, os estudos envolvendo carbono desordenado estão recebendo bastante atenção da comunidade científica, principalmente no que diz respeito a materiais como as fibras de carbono, carbono ativado, carbono poroso, carbono amorfo e carbono vítreo (CV)^[100]. As fibras de carbono constituem um dos exemplos mais importantes dentro da classe de materiais grafiticos desordenados. O processo de fabricação das fibras de carbono pode variar segundo o tipo de precursor utilizado e o processo de elaboração.^[108, 109]

Outros materiais encontrados dentro da classe de carbono desordenado são o carbono poroso^[110] e o carbono ativado.^[111] Dentre as excepcionais propriedades destes materiais está a sua habilidade em formar materiais porosos com uma alta área superficial (até $1000-3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Estes materiais porosos à base de carbono são geralmente sintetizados através de reação das fibras de carbono obtidas a partir de piche com O_2 , H_2O e/ou CO_2 , a temperaturas entre 800 e 1200 °C.^[112]

A Figura 7 apresenta as diversas formas alotrópicas do carbono obtidas a partir de diferentes hibridizações e suas estruturas cristalográficas/morfológicas.^[113]

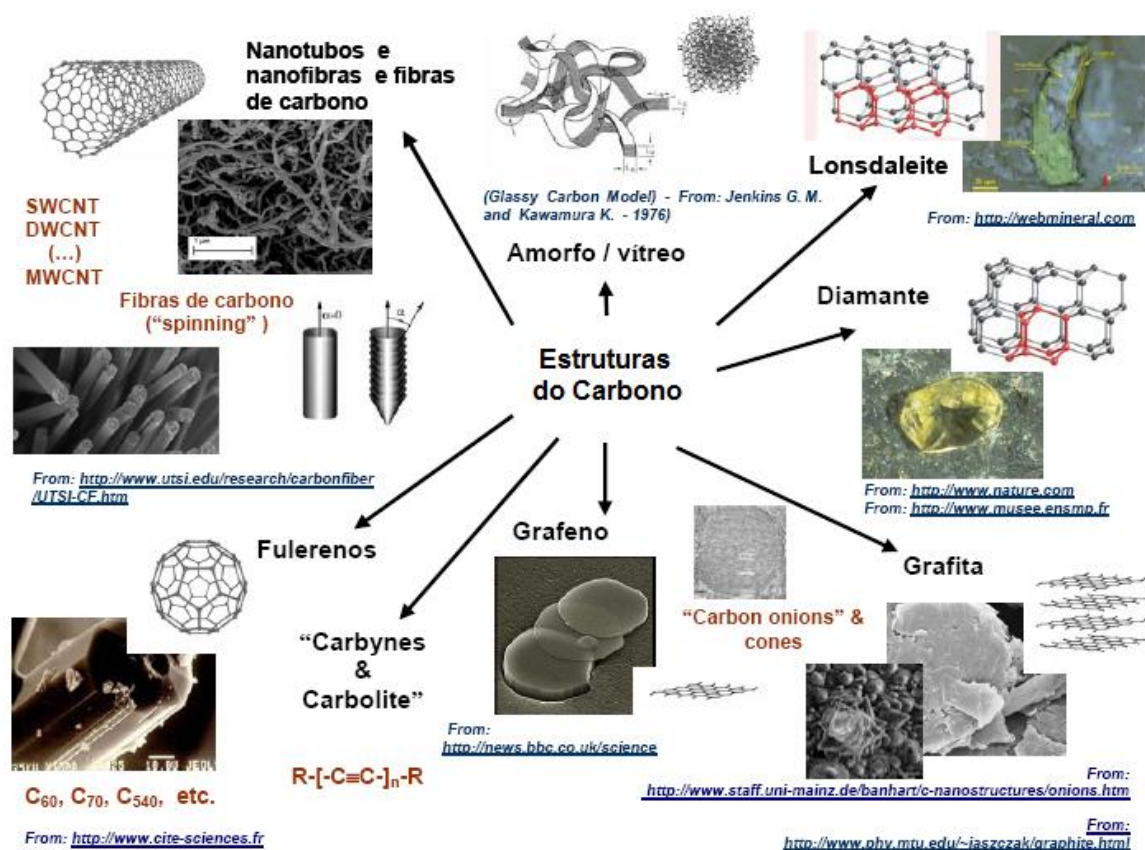


Figura 7: As diversas formas alotrópicas do carbono e suas configurações espaciais e morfológicas.

Uma importante forma de carbono desordenado é o chamado carbono vítreo (CV), cuja representação genérica é mostrado na Figura 8.^[112] O carbono vítreo é um material produzido pela degradação lenta e controlada de certos polímeros precursores à temperaturas da ordem de 900-1000 °C. O nome carbono vítreo é dado ao material desordenado que apresenta aparência vítrea quando polido. Este material apresenta uma grande variedade de propriedades, que dependem principalmente do precursor polimérico e das condições experimentais do processo de degradação térmica deste precursor. A microestrutura do carbono vítreo consiste de um emaranhado de "fitas grafíticas" de até aproximadamente 100 Å de comprimento (L_a) e 30 Å na secção cruzada (L_c), muito semelhante à configuração da cadeia polimérica da qual ele se deriva (Figura 8).

O carbono vítreo apresenta poros em sua estrutura, acarretando em uma baixa densidade deste material (1,46-1,50 g cm⁻³) quando comparado ao grafite, por exemplo (3,51 g cm⁻³).^[112]

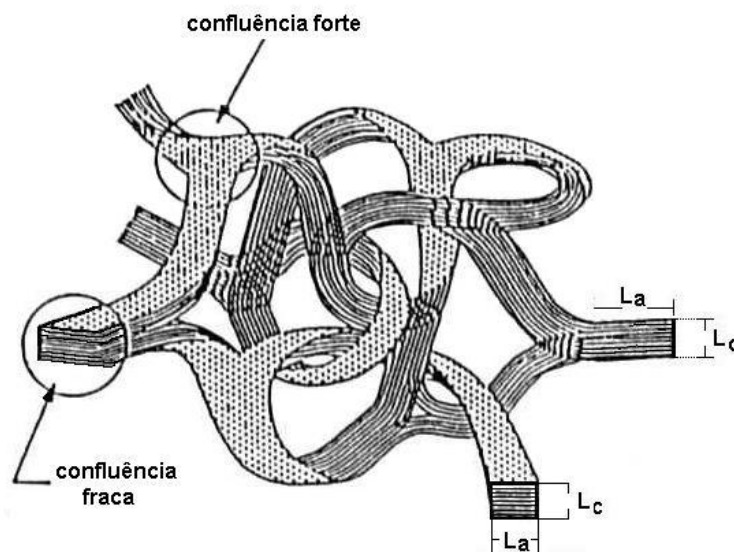


Figura 8: Representação esquemática da estrutura do carbono vítreo (CV).

Por ser altamente poroso e quimicamente inerte, o CV torna-se um material extremamente importante em aplicações nos processos de separação de gases e também na preparação de materiais compósitos.^[114, 115]

O carbono desordenado é comumente caracterizado através do tamanho de seus cristalitos na direção do plano basal (L_a), determinado por espectroscopia Raman, pelo tamanho do cristalito ao longo do eixo c (L_c), determinado por difratometria de raios X e também pelo valor do espaçamento interplanar referente ao plano 002 (d_{002}), igualmente determinado por difratometria de raios X. No caso do carbono desordenado ocorre um aumento no valor de d_{002} em comparação com o grafite.

Conforme mencionado anteriormente, o tipo de polímero usado como precursor influencia diretamente nas propriedades do CV formado. Desta forma, os precursores poliméricos utilizados podem ser classificados em dois grandes grupos: aqueles que produzem carbono “grafitizável” e aqueles que produzem carbono “não grafitizável”.^[116] Carbono “não grafitizável” é aquele que não se converte em grafite, mesmo após tratamentos térmicos a altas temperaturas. Como exemplo de precursor polimérico para carbono “grafitizável” temos o PVC, e precursor para carbono “não grafitizável” o precursor poli-álcool furfurílico (PFA).^[117-121]

A compreensão da relação entre as estruturas das resinas poliméricas precursoras, a química da carbonização e as propriedades dos materiais de carbono obtidos após o processo de pirólise é fundamental para a aplicação e modificação dos materiais carbonáceos. Sendo assim será dado um enfoque maior ao precursor PFA.

1.3.1 Poli-álcool furfurílico (PFA)

Resinas derivadas do álcool furfurílico representam a classe de polímeros mais importante da série dos furanos, em termos de produção e aplicação industrial. O PFA é uma resina polimérica comercial, produzida através da polimerização do álcool furfurílico (FA), sendo que esta polimerização é iniciada por aquecimento e/ou catálise ácida ou através da γ -alumina. O produto formado ao final da reação de polimerização apresenta-se na forma de um líquido altamente viscoso e de coloração escura. As características do FA foram primeiramente relatadas a mais de um século atrás. Apenas alguns relatos mostram o uso de PFA como adesivos, pastas e vidrados, por volta da década de 1970. Atualmente muitos estudos têm sido dedicados à compreensão dos mecanismos de polimerização do FA e caracterizações do PFA.^[119]

A etapa inicial do mecanismo de polimerização do FA é marcada pela formação de uma cadeia polimérica linear (Figura 9-I).

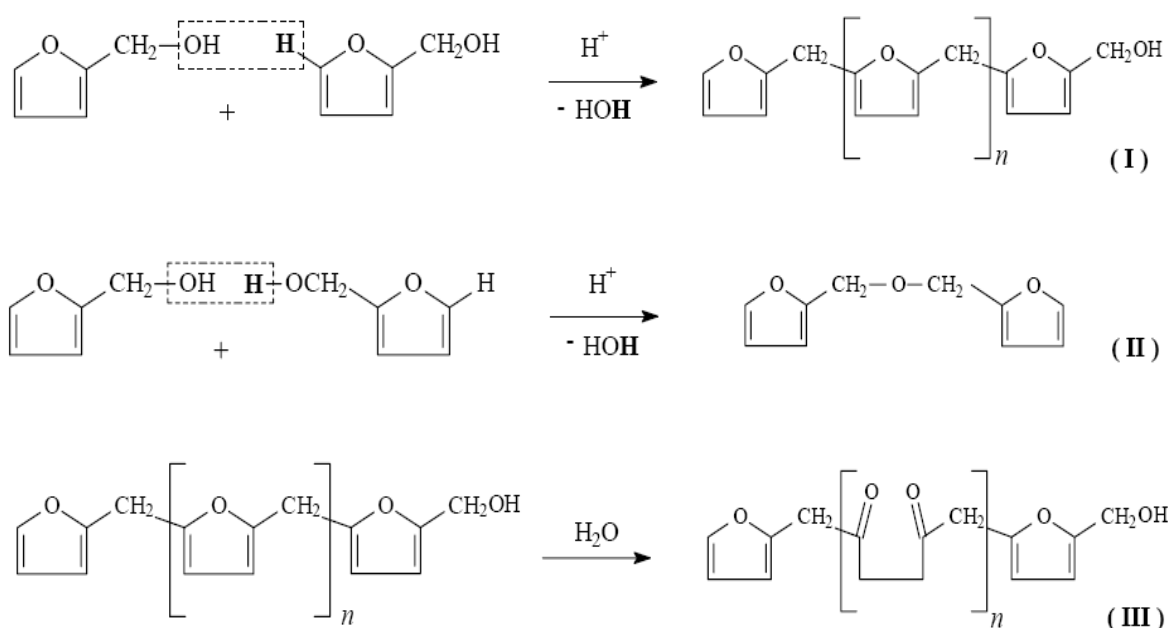


Figura 9: Produtos da primeira etapa da reação de polimerização do FA.

Esta primeira etapa consiste na condensação de um grupamento hidroxila de uma molécula de FA com um hidrogênio alfa de outra molécula de FA, eliminando uma molécula de água. Entretanto, estudos envolvendo a reação de polimerização do FA revelam que o produto formado nesta reação é constituído de uma mistura complexa contendo várias espécies, dentre elas o éter di-furfurílico (Figura 9-II), uma espécie contendo grupos di-cetona (Figura 9-III) e outros oligômeros de baixa massa molar. O apareci-

mento destas espécies pode ser explicado pelas condições experimentais em que a reação foi conduzida.^[122]

A etapa seguinte do processo de formação do PFA envolve uma etapa de cura desta resina, sendo esta ainda muito pouco compreendida.^[123] A principal razão para não compreensão deste sistema reside no fato de que as resinas formadas possuem alto peso molecular e baixa solubilidade, como acontece corriqueiramente com outras resinas curadas.^[124]

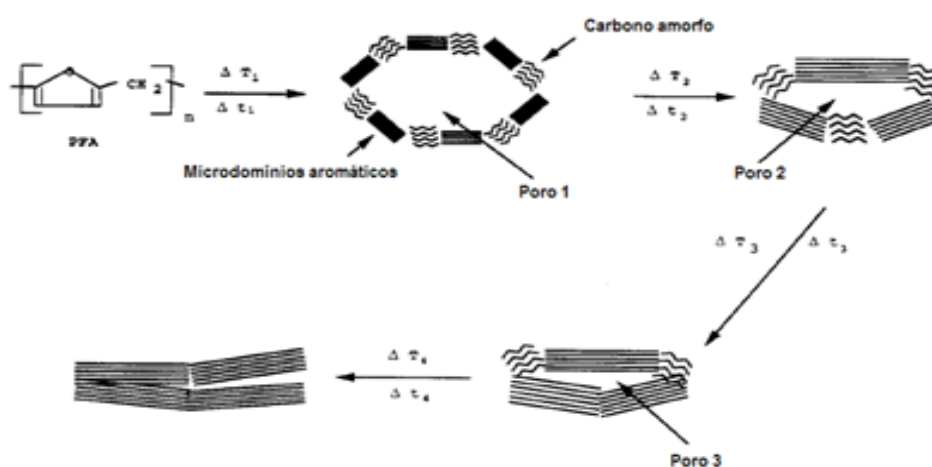
Importantes estudos envolvendo a carbonização de resinas PFA estão sendo desenvolvidos^[117]. Muitos dos trabalhos encontrados na literatura relatam a utilização da resina PFA como precursor para carbono vítreo, através da pirólise em atmosfera inerte.^[119, 121, 125-127] É conhecido que a variação da temperatura de carbonização do PFA é um fator determinante nas características observadas para o produto de carbonização, tais como tamanho de poro, condutividade, etc. Diante destes estudos, é sabido que existem três temperaturas críticas que descrevem o processo de degradação térmica do PFA:

i) em aproximadamente 400 °C (carbonização), quando a estrutura molecular do PFA é degradada, através da abertura do anel e eliminação de H_2O , CH_4 , CO_2 e CO , seguida da ciclização para a formação de anéis de seis membros;

ii) em 550 °C (nucleação), quando se formam um grande número de pequenos cristalitos de carbono;

iii) em 700 °C (crescimento), onde se observa a formação de um grande número de grãos. O tamanho dos microcristalitos é dependente da temperatura de pirólise, ou seja, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento no tamanho dos cristalitos.^[112]

Uma representação esquemática das várias etapas do processo de carbonização do PFA encontra-se na Figura 10.^[119]



sub-produtos da carbonização: H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2

Figura 10: Material carbonáceo pouco poroso obtido após carbonização de resinas PFA.

1.3.2 Nanocompósitos TiO_2/C

Rajesh e colaboradores reportam que compósitos polímero-nanopartículas têm atraído grande interesse dos pesquisadores, por causa das propriedades sinérgicas e propriedades híbridas derivadas de diversos componentes do material. A representação simples para a formação de nanocompósitos é dada na Figura 11.^[128]

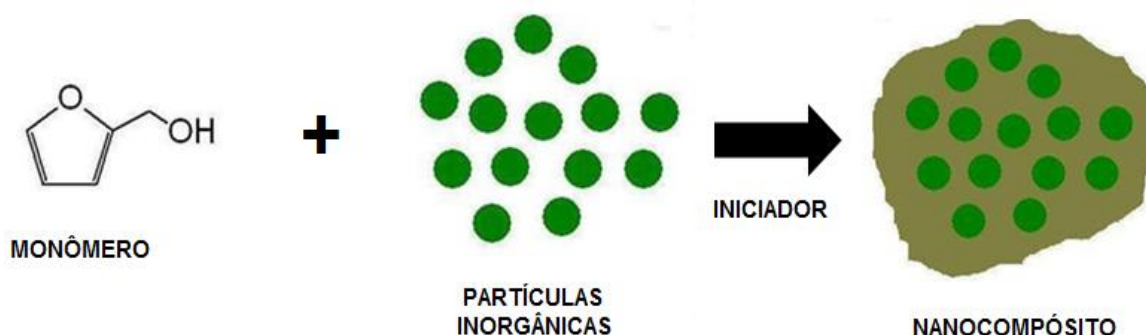


Figura 11: Esquema de formação de nanocompósitos entre polímero e partículas inorgânicas.

Além dos nanocompósitos poliméricos, diversas outras classes envolvendo componentes inorgânicos têm sido preparadas, incluindo nanocompósitos entre TiO_2 e as diferentes formas de carbono descritas anteriormente.

Lee e colaboradores^[129] destacam os efeitos sinérgicos de materiais formados por TiO_2 e nanoestruturas de carbono, tais como a melhoria das propriedades do material em fotocatalise, no armazenamento de energia e em células solares.^[130-146] Estes materiais são fabricados visando a obtenção de novas microestruturas e propriedades de superfície com TiO_2 em presença de diferentes formas de carbono, como por exemplo carbono desordenado (carvão ativado),^[131-133, 147] carbono ordenado,^[134] carbono grafite,^[135] nanotubos de carbono,^[136-140] grafeno,^[145, 146] etc.

Leary e Westwood^[148] relatam em revisão atualizada sobre o assunto que a inserção de carbono ao TiO_2 têm recebido grande atenção graças aos baixos custos e também devido ao estreitamento do band-gap demonstrado, com melhora significativa na capacidade de absorção de luz visível.^[149]

Materiais TiO_2/C tem mostrado maior atividade do que os materiais dopados com nitrogênio.^[149-154] Como exemplo temos o trabalho de Khan e colaboradores,^[149] que reportam pela primeira vez a elevada fotoatividade do TiO_2/C na fotoeletrolise da água, embora esta alta eficiência de conversão tenha sido contestada na literatura.^[155-158]

Da mesma forma, Park e colaboradores^[150] mostram que matrizes de nanotubos de $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ fornecem elevadas densidades de fotocorrente, e maior eficiência fotoeletro-

química na separação da água sob luz visível ($\lambda > 420$ nm) do que matrizes de nanotubos puros. O artigo de Park e colaboradores é visto como um marco, uma vez que enfatiza os benefícios das duas formas de materiais obtidos, e o controle da morfologia.

Chen e colaboradores^[152] compararam em luz visível a degradação fotocatalítica de azul de metileno, utilizando nanopartículas preparadas pelo método sol-gel dopadas com carbono e nitrogênio (TiO_2/C , TiO_2/N e $\text{TiO}_2/\text{C/N}$). Eles encontraram um maior estreitamento no band-gap e consequentemente elevada atividade fotocatalítica.

Liu e colaboradores^[159] reportam o comportamento do TiO_2 em carbono ativado, induzindo a formação de sítios ativos de reação e melhorando a eficiência quântica, gerando novos centros porosos de adsorção, aproximando as moléculas de contaminantes dos sítios catalíticos. Este material é capaz de criar no catalisador um ambiente de alta concentração de poluentes, elevando a capacidade e a taxa de degradação, como é mostrado na Figura 12. No entanto, a porosidade (macro e microporos) do catalisador híbrido pode limitar o processo por entupimento dos poros ou bloqueio dos acessos. Assim, uma opção é a filtragem e a recuperação do catalisador repetindo os ciclos e ampliando suas aplicações.^[148, 159-164]

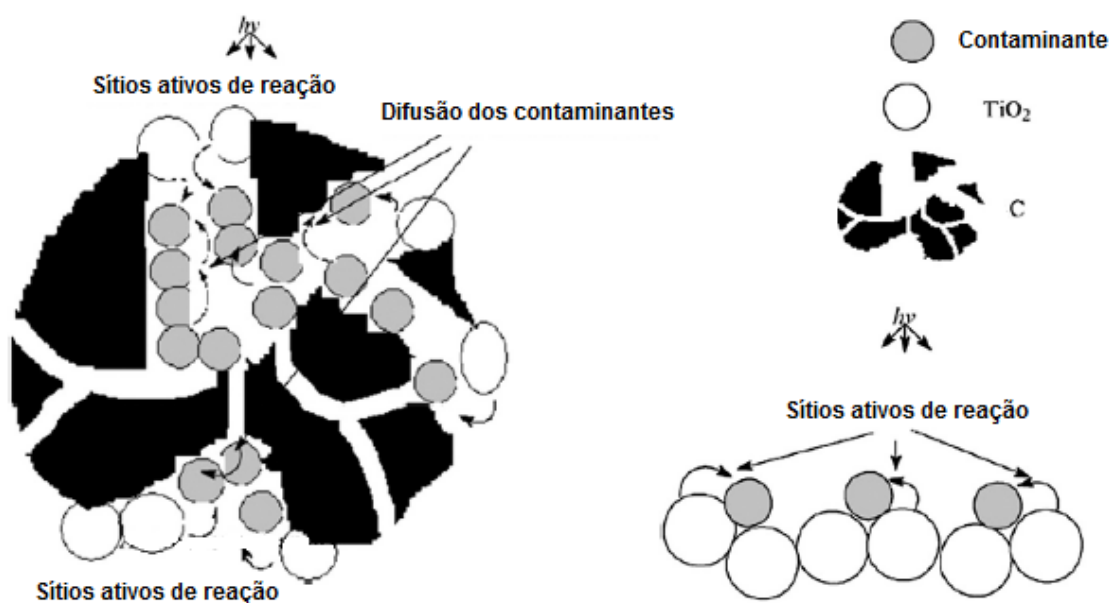


Figura 12: Nanopartículas de TiO_2 adsorvidas sobre carbono poroso, e o processo de difusão dos contaminantes.

Dong e colaboradores^[153] propuseram uma rota sintética para a produção de materiais TiO_2/C , com baixo custo, utilizando sulfato de titânio inorgânico e glicose como precursores.

Gu e colaboradores^[165] propuseram uma preparação de carbono micro-mesoporoso com TiO_2 usando temperatura baixa na dispersão, procedimento simples envolvendo a dispersão de precursor de titânio em ácido nítrico e etanol, seguido de a-

quecimento a 60 °C e posterior secagem a 120 °C. Tais abordagens são essenciais para a produção destes materiais em escala comercial. Além disso, Kim e colaboradores^[166] recentemente exploraram uma rota de síntese utilizando irradiação por feixes de elétrons para induzir a dopagem na superfície do carbono. Isto pode abrir rotas de produção de novas propriedades fotocatalíticas não observadas anteriormente através de métodos mais tradicionais.

Quanto aos mecanismos envolvidos entre o carbono e o TiO₂, estes ainda não são bem compreendidos. A miríade de rotas de síntese tem contribuído para resultados conflitantes na literatura, e tem levantado um animado debate a respeito da controvérsia.^[155, 158, 167] Embora seja amplamente aceito que o estreitamento do band-gap ocorre, levando a um deslocamento para o vermelho em comprimentos de onda fotoativos, existem atualmente muitas interpretações diferentes a respeito do papel do carbono na forma e magnitude pela qual o band-gap é reduzido, baseados em estudos teóricos^[168-170] e experimentais.^[149-154, 165, 166, 171-184] Esta incerteza se aplica a todos os materiais dopados, sendo com nitrogênio o mais amplamente discutido.

Uma recente revisão sobre a dopagem do TiO₂, fez uma forte discussão sobre o papel do carbono.^[185] Em particular, o estado do carbono na rede do TiO₂ tem sido interpretada de forma diferente. Park e colaboradores,^[177] também^[179, 186] têm reportado que o carbono em alguns casos tem sido encontrado substituindo algum ânion^[149, 174, 175, 187, 188] e em outros casos, como cátion intersticial.^[151, 179, 186, 189, 190] Ligação Ti-C tem geralmente sido encontrada em estudos que empregam aquecimento por pirólise ou procedimentos de evaporação de TiC assistido por feixe de elétrons,^[149, 174, 175, 187] enquanto a ligação C-O em carbonatos é mais comumente observada durante o processo sol-gel ou em reações de TiO₂ em temperaturas elevadas com precursores de carbono.^[151, 189]

Segundo Satoh e colaboradores a magnitude da mudança induzida na absorção pela presença de carbono varia aproximadamente de 0,1 a 1,05 eV.^[191]

Khan e colaboradores^[149] relatam um duplo band-gap observado experimentalmente para materiais modificados n-TiO₂, com dois limites de absorção para materiais um em aproximadamente 440 e 535 nm. Estes limites têm sido sugeridos como resultado de transições de dois estados sucessivamente elevados, com impurezas no carbono.^[164, 185] Alternativamente, alguns estudos têm sugerido que o grande estreitamento do band-gap pode resultar a partir de complexos contendo carbono residual após procedimentos de calcinação incompletos,^[151, 192] ou induzido em superfícies tratadas por feixe de elétrons.^[166] Outra alternativa sugerida por Serpone,^[193] é que a ativação por luz visível de espécimes de TiO₂ (ânion dopado ou de outra forma) implica em defeitos associados com vacâncias de oxigênio, que dão origem a cor e a exibição dessas bandas de absorção, e não a um estreitamento intrínseco do band-gap do TiO₂.

Yang e colaboradores^[162] reportam uma variação modesta no band-gap pela substituição de carbono por oxigênio no TiO_2 . O band-gap foi reduzido de 0,18 eV para a forma anatase e 0,3 eV para o rutilo. Resultados similares foram obtidos por outros pesquisadores^[161, 163, 170] para materiais compostos por carbono em presença de anatase e rutilo. Mais recentemente Gao e colaboradores^[169] relatam estudos focando a fase anatase em presença de carbono. Para eles é consenso que a presença de carbono ao TiO_2 tem um papel pequeno na atividade do material frente a luz visível, embora os resultados sobre o band-gap da estrutura podem variar.

Também há interesse crescente na síntese de materiais TiO_2/C com outros elementos, tais como N,^[152, 171, 182] S^[173, 190] e Fe.^[194-198] Chen e colaboradores^[152] reportam maior atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno para $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{N}$ em relação ao TiO_2/C , TiO_2/N e TiO_2 . Eles atribuíram a melhoria a um efeito sinérgico resultante do estreitamento do band-gap causado por nitrogênio substituindo o oxigênio, e espécies de carbono de superfície agindo como um fotossensibilizador. Li e colaboradores^[171] também relatam uma redução no band-gap e um efeito fotossensibilizante do carbono no $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{N}$ aplicado à desinfecção de bactérias *Escherichia coli*, embora os mecanismos de fotossensibilização não foram discutidos.

Por outro lado, Tachikawa e colaboradores^[199] relatam uma completa perda da atividade fotocatalítica de $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{S}$ em comparação com as formas puras ou individualmente dopadas (cujo aumento da atividade seguiu a seguinte ordem $\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{S} < \text{TiO}_2/\text{C}$), ao investigar a degradação do metanol. Sun e colaboradores,^[173] posteriormente reportam que reações químicas e processos de transição cristalina em solução durante a síntese são essenciais na determinação da atividade fotocatalítica em materiais feitos com TiO_2 dopado com carbono e enxofre, embora a atividade fotocatalítica permaneça abaixo da visualizada para o TiO_2 puro. Tryba e colaboradores^[194-198] têm extensivamente investigado a dopagem com adição de ferro junto ao carbono para uma melhor degradação de fenol, ocorrendo um aumento na fotocatalise e a ocorrência de processos de foto-Fenton durante a degradação, através de reações complexas de Fe com intermediários.

1.4 Tratamento de água contaminada por corantes

A escassez de água e a poluição têm papéis equivalentes nas alterações climáticas, sendo parte da mais intrincada turbulência ambiental do século 21. Ao longo de várias décadas, a população humana vem aumentando com mudanças de estilo de vida e de uso de recursos, com evolução das tecnologias industriais acompanhada pela globalização acentuada e grande geração de resíduos, que criam o paradoxo mais intransigente nas nações. Em 1950, a população mundial foi relatada como 2,5 bilhões, enquanto que em 2000 (50 anos depois), o número subiu para 9,1 bilhões, designado uma elevação de

144% e em 2050, o registro está previsto para ser ainda maior, o que implica um constante crescimento de 1,5 bilhões.^[200]

Nesse contexto a poluição de águas naturais é, sem dúvida, um dos grandes problemas da sociedade sendo que o uso extensivo de corantes em diferentes áreas industriais como: têxtil, couro, farmacêutica, pintura, plásticos, cosméticos e alimentos^[70], favorece este processo.

As indústrias têxteis apresentam especial destaque. Estima-se que cerca de 20% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente (efluentes têxteis) durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis.^[201-203]

No aspecto industrial, a remoção da coloração do efluente têxtil é um dos maiores desafios enfrentados pelo setor, não somente por sua toxicidade, mas principalmente por sua visibilidade.^[204] A presença de cor também pode reduzir a diversidade aquática por bloquear a passagem de luz através da água, em alguns casos menos que 1 ppm de concentração do corante produz coloração característica na água.^[205]

No aspecto ambiental, além da remoção de coloração, deve-se garantir que os subprodutos gerados na degradação destes corantes não sejam mais tóxicos que os compostos de partida. Muitos corantes usados podem conter grupamentos químicos que são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, ou teratogênicos para várias espécies da biota aquática,^[206] além é claro dos prejuízos causados nos seres humanos devido à contaminação das águas utilizada para abastecimento das cidades e recreação.^[207]

Corantes apresentam considerável diversidade estrutural e são classificados de diversas formas. Estes podem ser classificados quer pela sua estrutura química e sua fixação ao tipo de fibra. Os corantes também podem ser classificados com base na sua solubilidade: corantes solúveis que incluem ácidos, mordente, metal complexo, corantes diretos, básicos e reativos; e corantes insolúveis incluindo azóicos, de enxofre e corantes dispersos.^[208]

Corantes sintéticos exibem considerável diversidade estrutural.^[209] A Figura 13^[210] mostra a estrutura química dos corantes sintéticos mais freqüentemente estudados em experimentos de degradação.

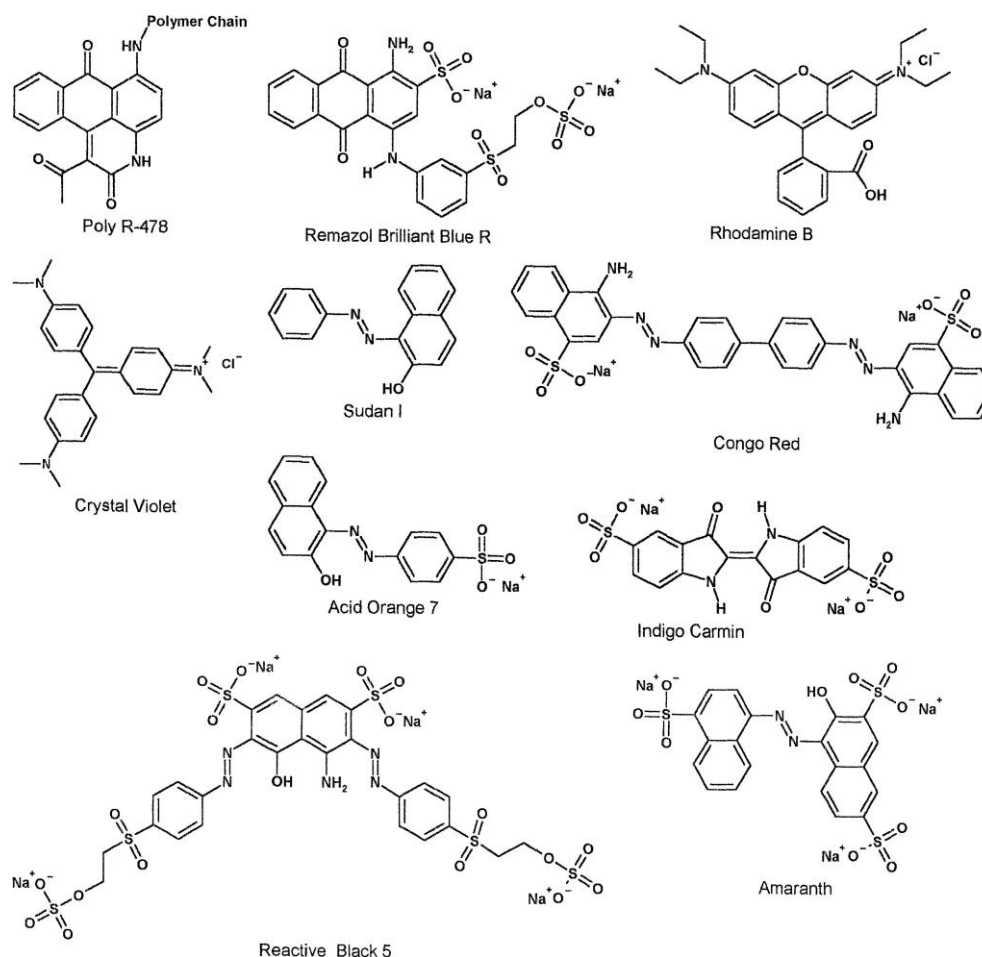


Figura 13: Estrutura química dos corantes sintéticos mais frequentemente estudados em experimentos de degradação.

As classes químicas dos corantes empregados mais frequentemente em escala industrial são: azo, antraquinona, sulfônico, índigo, trifenilmetil (trítill), ftalocianina e derivados. No entanto, tem que ser enfatizado que a maioria esmagadora dos corantes sintéticos utilizados atualmente na indústria são derivados azóicos.

Infelizmente, a quantidade exata de corantes produzidos no mundo não é conhecida. É estimada em mais de 10.000 toneladas por ano. Supõe-se que uma perda de 1-2% na produção e 1-10% de perda em uso são uma estimativa justa. Para corantes reativos, este número pode ser de cerca de 4%. Devido a produção em grande escala e a aplicação extensiva, corantes sintéticos podem causar poluição ambiental e são fatores de risco grave de saúde.

Os corantes compreendem uma classe abundante de compostos orgânicos caracterizados pela presença de grupos insaturados responsáveis pela cor (cromóforos), tais como $-C=C-$, $-N=N-$ e $-C\equiv N-$, e por grupos funcionais responsáveis pela afinidade com as fibras (fixação), como por exemplo $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ e $-SO_3H$.

Os corantes reativos são os mais utilizados devido à capacidade de seus grupos reativos de se ligarem às fibras têxteis através da formação de ligações covalentes, as quais conferem maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corantes.^[211] Essa característica facilita a interação com a fibra e reduz o consumo de energia. O maior problema ambiental associado ao uso de corantes reativos é a sua perda durante o processo de tingimento. A eficiência da fixação ocorre entre 60% e 90%, conseqüentemente, uma grande quantidade de corantes não fixados é liberada nas águas de rejeito.^[202, 212]

Portanto, com a finalidade de purificação da água, novas tecnologias têm sido desenvolvidas, como os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's). Estes processos são limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros.^[213-217] A Fotocatálise Heterogênea é parte integrante dos POA's. As reações são processadas à temperatura ambiente, sendo viabilizadas pela geração de várias espécies radiculares de elevado poder oxidante como foi detalhado anteriormente (item 1.2).

O Azul QR-19 foi utilizado neste trabalho como corante referência, visto aos inúmeros trabalhos que vem sendo publicados utilizando este corante com a mesma finalidade, em processos de adsorção do grupamento cromóforo antraquinona ou até mesmo degradação.^[70, 201, 202, 204, 206, 218-224]

É um corante reativo pouco fotossensível, também conhecido como corante azul brilhante, muito resistente a agentes químicos e oxidação devido à sua estrutura antraquinona aromática altamente estabilizada por ressonância.^[218] A Figura 14 mostra a estrutura química do corante azul QR-19.^[202]

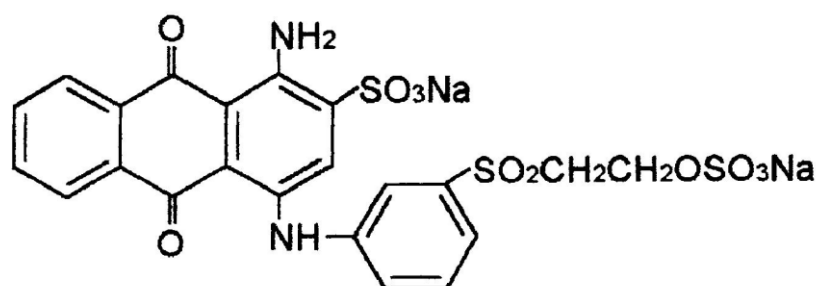


Figura 14: Estrutura química do corante azul QR-19.

Este corante é comercialmente aplicado como corante primário ou secundário, também em formulações de tintura. Além disso, este corante pode causar toxicidade aguda ou mesmo efeitos mutagênicos sobre a exposição de organismos aquáticos. Portanto, corantes reativos com o grupo antraquinona têm gradualmente atraído críticas e

atenção a partir do ponto toxicológico e do ponto de vista ambiental, particularmente tendo em conta o atual aumento em suas aplicações.^[225]

Mesmo não tendo uma legislação no Brasil que restrinja a concentração deste tipo de corante nos efluentes, segundo a resolução do CONAMA nº 357 de 2005, a descarga desse tipo de resíduo não pode provocar a coloração do corpo receptor.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Os objetivos gerais deste trabalho estão centrados no preparo e a caracterização de diferentes nanopartículas de **TiO₂** e nanocompósitos **TiO₂/C**, assim como a avaliação da sua potencialidade em processos de adsorção e fotocatalise heterogênea.

2.2 Objetivos específicos

- i. preparar e caracterizar nanopartículas de **TiO₂** em diferentes tamanhos pelo processo sol-gel;
- ii. preparar e caracterizar nanocompósitos **TiO₂/PFA** com diferentes proporções Ti:FA pelo processo sol-gel, através de diferentes rotas, via polimerização in-situ do polifurfuril-álcool;
- iii. pirolisar as amostras obtidas no item anterior, em diferentes temperaturas, visando a obtenção de diferentes nanocompósitos **TiO₂/C**;
- iv. estudar a viabilidade da utilização de todos os materiais obtidos em processos de adsorção e fotodecomposição de corantes;
- v. relacionar as propriedades de fotocatalise dos materiais com as estruturas resultantes dos diferentes nanocompósitos.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Preparação de Nanopartículas de TiO_2

Três amostras de nanopartículas de TiO_2 de diferentes tamanhos, foram preparadas de acordo com o método desenvolvido em nosso grupo de pesquisa: ^[226] sob atmosfera de argônio, 20,0 mL de tetra-isopropóxido de titânio (TTIP - $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ - Strem) foram adicionados a 20,0 mL de 2-propanol (Merck). A esta solução foram adicionados 120 mL de solução aquosa de HCl (Carlo Erba) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, resultando em um precipitado branco. Após a precipitação, a mistura foi mantida sob agitação magnética a 60°C por 8 horas num sistema de refluxo. Após esse tempo o excesso de água e de solvente foi retirado por secagem sob vácuo à temperatura ambiente em evaporador rotativo, e posteriormente em estufa a 55°C . O sólido branco obtido será aqui referido como **TiO_2 -0.2**. Duas amostras foram preparadas exatamente pelo mesmo procedimento, mas com concentrações de HCl de 0,4 e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Estas amostras serão denominadas respectivamente, **TiO_2 -0.4** e **TiO_2 -0.6**.

3.2 Preparação das amostras TiO_2/PFA e dos catalisadores TiO_2/C

O procedimento global de síntese dos nanocompósitos a partir de TiO_2 e álcool furfurílico (FA) foi baseado em duas rotas de síntese, de acordo com abordagem descrita por Almeida e Zarbin. ^[227]

3.2.1 Rota A

Nesta rota, houve a adição do monômero de FA após a formação das nanopartículas de **TiO_2 -0.2**, **TiO_2 -0.4** e **TiO_2 -0.6**. Seis amostras foram preparadas, pela adição do FA em uma dispersão de nanopartículas de TiO_2 em água, com proporção molar Ti:FA de 1:0,4 e 1:1. As amostras obtidas após a polimerização do FA serão aqui referidas como **TiO_2/PFA -0.2-0.4**, **TiO_2/PFA -0.2-1**, **TiO_2/PFA -0.4-0.4**, **TiO_2/PFA -0.4-1**, **TiO_2/PFA -0.6-0.4** e **TiO_2/PFA -0.6-1**, respectivamente. O processo padrão de síntese será exemplificado para a amostra **TiO_2/PFA -0.2-0.4**.

Para a síntese da amostra **TiO_2/PFA -0.2-0.4**, uma quantidade de 2,0 g de **TiO_2 -0.2** foi dispersa em 74 mL de H_2O . A dispersão foi submetida a um banho de ultra-som (154 W de potência e frequência de 37 KHz) por 8 minutos. Sobre esta dispersão foram acrescentados 890,52 μL de FA (Merck), sendo a mistura sonicada no mesmo banho por mais 1 minuto. Em seguida o sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h. Depois disso, a água e o monômero que não reagiu foram removidos sob vácuo, a 40°C . O ma-

terial sólido resultante foi submetido a tratamento térmico a 70 °C por 24 h para promover a total polimerização do FA. Para a preparação das outras amostras o procedimento foi rigorosamente o mesmo, variando-se somente a quantidade de FA adicionada, de acordo com a Tabela 1.

As amostras **TiO₂/PFA** foram pirolisadas sob fluxo de argônio. Adicionou-se aproximadamente 1,0 g de cada amostra dentro de um forno tubular (EDGECON 5P) à temperatura ambiente. Um fluxo de 260 mL min⁻¹ de argônio foi continuamente passado sobre a amostra e a temperatura foi elevada até 900 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹. As amostras foram mantidas a 900 °C por 2 h. Após isso a temperatura foi reduzida até a temperatura ambiente. Estas amostras agora com coloração preta serão aqui referidas como **TiO₂/C**, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1: Detalhes experimentais para preparação das amostras **TiO₂/PFA** e **TiO₂/C** através da rota A.

Amostra antes da pirólise	Amostra Inicial de TiO ₂	Massa de TiO ₂ (g)	Volume de FA (μL)	Amostra depois da pirólise
TiO₂/PFA-0.2-0.4	TiO₂-0.2	2,0	890,52	TiO₂/C-0.2-0.4
TiO₂/PFA-0.2-1	TiO₂-0.2	2,0	2172,00	TiO₂/C-0.2-1
TiO₂/PFA-0.4-0.4	TiO₂-0.4	2,0	890,52	TiO₂/C-0.4-0.4
TiO₂/PFA-0.4-1	TiO₂-0.4	2,0	2172,00	TiO₂/C-0.4-1
TiO₂/PFA-0.6-0.4	TiO₂-0.6	2,0	890,52	TiO₂/C-0.6-0.4
TiO₂/PFA-0.6-1	TiO₂-0.6	2,0	2172,00	TiO₂/C-0.6-1

3.2.2 Rota B

Seis amostras foram preparadas pela adição do FA na solução de TTIP antes da formação das nanopartículas de **TiO₂** (ou seja, anteriormente à etapa de hidrólise), com proporção molar Ti:FA (1:0,4 e 1:1) e [H⁺] (0,2 mol L⁻¹, 0,4 mol L⁻¹ e 0,6 mol L⁻¹) idênticos aos apresentados para a rota A. As amostras obtidas após polimerização do FA foram aqui referidas como **TiO₂/PFA-0.2-0.4-B**, **TiO₂/PFA-0.2-1-B**, **TiO₂/PFA-0.4-0.4-B**, **TiO₂/PFA-0.4-1-B**, **TiO₂/PFA-0.6-0.4-B** e **TiO₂/PFA-0.6-1-B**, respectivamente. O procedimento de síntese das amostras pode ser exemplificado no caso da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4-B**.

Para a preparação da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4-B**, 0,95 mL de FA, previamente destilado, foi adicionado sob atmosfera inerte a uma solução de 8 mL de TTIP em 8 mL de 2-propanol. A solução resultante foi adicionada a uma solução aquosa composta de 48 mL de água (Milli Q) e 0,8 mL de HCl concentrado, levando a formação de um precipitado. A mistura foi mantida sob agitação magnética a 60 °C por 8 horas num sistema de

refluxo. Após esse processo o excesso de água e solvente foi retirado por secagem sob vácuo a 40 °C em evaporador rotativo. Em seguida a amostra foi submetida a tratamento térmico a 70 °C por 24 horas para promover a completa polimerização do FA. As outras amostras foram preparadas através de procedimento similar, variando a quantidade de FA, de acordo com a Tabela 2.

As amostras **TiO₂/PFA** obtidas pela rota B foram também pirolisadas, de acordo com o mesmo procedimento descrito anteriormente para a rota A, e os nanocompósitos **TiO₂/C** formados estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Detalhes experimentais para a preparação das amostras **TiO₂/PFA** e **TiO₂/C** através da rota B.

Amostra antes da pirólise	Volume de TTIP (mL)	[H ⁺] (mol L ⁻¹)	Volume de FA (mL)	Amostra depois da pirólise
TiO ₂ /PFA-0.2-0.4-B	8	0,2	0,95	TiO ₂ /C-0.2-0.4-B
TiO ₂ /PFA-0.2-1-B	8	0,2	2,317	TiO ₂ /C-0.2-1-B
TiO ₂ /PFA-0.4-0.4-B	8	0,4	0,95	TiO ₂ /C-0.4-0.4-B
TiO ₂ /PFA-0.4-1-B	8	0,4	2,317	TiO ₂ /C-0.4-1-B
TiO ₂ /PFA-0.6-0.4-B	8	0,6	0,95	TiO ₂ /C-0.6-0.4-B
TiO ₂ /PFA-0.6-1-B	8	0,6	2,317	TiO ₂ /C-0.6-1-B

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados a uma taxa de 2° min⁻¹ numa faixa em 2 θ de 10-60°. A composição das fases cristalinas do **TiO₂** foi calculada a partir das seguintes equações:^[228]

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B}, \quad (11)$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B}, \quad (12)$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B}, \quad (13)$$

onde W_A , W_B e W_R representam frações em massa das fases anatase, bruquita e rutilo, respectivamente; A_A , A_B e A_R são as intensidades integradas do pico (101) da anatase, (121) da bruquita, e (110) do rutilo, respectivamente; k_A e k_B representam coeficientes determinados a partir de misturas entre as fases cristalinas do TiO_2 e têm valores médios de 0,886 e 2,721 respectivamente^[228]. Os picos (101) da anatase e (120) da bruquita são sobrepostos, por isso foram deconvoluídos usando 0,9 como razão das intensidades $I_{(121)} \text{ bruquita} / I_{(120)} \text{ bruquita}$.^[26, 229] O tamanho de cristalito (D) foi calculado a partir da largura total de meia-altura dos picos de difração usando a equação de Scherrer (Eq. (14)), onde λ é o comprimento de onda dos raios X (1,5418 Å para Cu $K\alpha$); β é a largura à meia altura do pico de interesse: (121) para bruquita, (110) para anatase e (101) para o rutilo; θ é o ângulo de difração de Bragg, e 0,9 é a constante de Scherrer.^[30, 230]

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (14)$$

3.3.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF)

Os espectros (IV-TF) das amostras foram obtidas em um espectrofotômetro modelo STF Excalibur Bio-Rad 3500GX na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em modo de transmitância com 32 acumulações por espectro. As amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr.

3.3.3 Espectroscopia vibracional Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . O laser utilizado foi de He-Ne (632,8 nm) com potências de incidência de 2 mW. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, na região de 300 a 3000 cm^{-1} .

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão em modo baixa resolução foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram preparadas com auxílio de uma micropipeta, adicionando-se uma gota dos materiais dispersos em solventes adequados, sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

3.3.5 Análise térmica (TGA-DSC)

As análises de TGA/DSC foram realizadas simultaneamente no equipamento SDT Q600, em ar sintético e também em atmosfera de N₂. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, utilizando cadinhos de alumina.

3.3.6 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas utilizando um instrumento Nanotrak NAS 35 com feixe de detecção nominal de partículas variando de 0,8-6500 nm, utilizando-se 300 µL da dispersão das nanopartículas em água. As medidas foram obtidas da média de três varreduras de 30 segundos cada.

3.3.7 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, 8452^a, na região de 190 a 800 nm, em modo absorbância.

3.4 Tratamento fotocatalítico com radiação artificial

Primeiramente foi realizada a escolha do corante menos fotossensível para emprego nos estudos de adsorção e degradação fotocatalítica, através de ensaios realizados sem a presença do catalisador (apenas com o corante em água sob agitação e refrigeração (temperatura: 25 ± 2°C)), em um reator fotoquímico convencional de bancada com 250 mL de capacidade (Figura 15), sob luz artificial (fotólise). Após isso, foi realizada oxigenação (O₂: 50 mL min⁻¹). A radiação UV-C foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução com auxílio de um bulbo de quartzo.

Neste reator, amostras de 200 mL de substrato (solução aquosa de azul QR-19 com concentração de 50 mg L⁻¹), em pH 7, foram adicionadas a 50 mg de catalisador (TiO₂ e TiO₂/C) e submetidas a 30 min de adsorção (na ausência de luz e oxigenação), com amostragem em intervalos de 10 min. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento fotocatalítico por mais 60 min, amostrando-se nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 min. Todas as amostras foram coletadas, filtradas em membrana de acetato de celulose de 45 µm e submetidas à análise por espectroscopia UV-Vis.

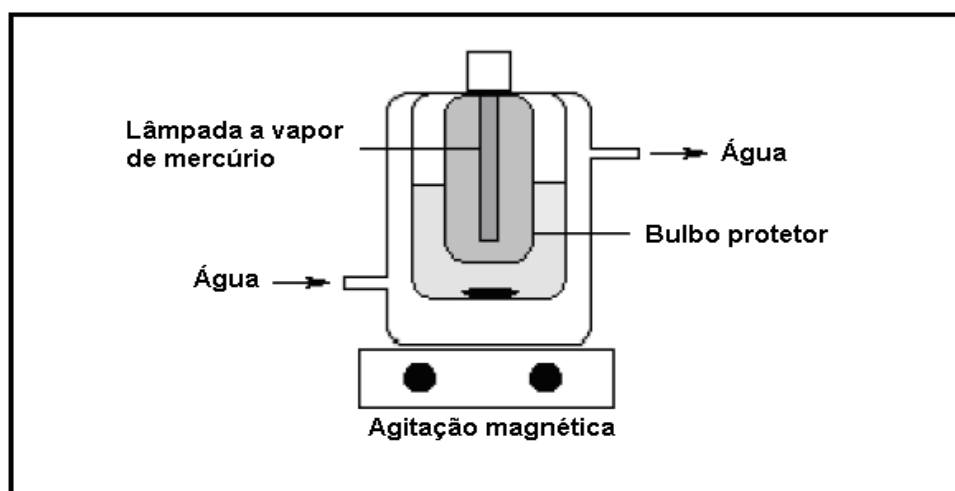


Figura 15: Representação do Reator Fotoquímico de Bancada.

3.5 Efeito da temperatura de tratamento térmico na composição e propriedade dos catalisadores

Partindo-se da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4**, foi realizado estudo da influência do tratamento térmico nas composições e propriedades dos catalisadores. O tratamento térmico foi realizado de maneira similar ao descrito anteriormente, em temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 900 °C. As amostras resultantes de cada um destes tratamentos térmicos foram avaliadas quanto à atividade fotocatalítica, em procedimento similar ao descrito anteriormente (item 3.4).

3.6 Planejamento Fatorial

A partir de variáveis e níveis importantes obtidos nos estudos anteriores para a rota A foram realizados dois planejamentos fatoriais para avaliação simultânea da influência das variáveis de síntese no rendimento fotocatalítico das nanopartículas de **TiO₂** e dos nanocompósitos **TiO₂/C**.

Primeiramente foi feito um planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ com ponto central em triplicata visando entendimento dos efeitos das seguintes variáveis de síntese dos nanocompósitos **TiO₂/C**: temperatura de síntese, proporção Ti:FA, concentração de ácido e temperatura de pirólise.

Comparativamente, para avaliação da real influência da presença do carbono no efeito fotocatalítico, foi realizado um novo planejamento fatorial 2³ também com ponto central em triplicata, apenas com as nanopartículas de **TiO₂**, nas mesmas condições do planejamento anterior. As seguintes variáveis foram estudadas para a síntese de nanopartículas de **TiO₂**: temperatura de síntese, concentração de ácido e temperatura de

pirólise.

O critério utilizado para a nomenclatura deste grupo de amostras foi baseado no exemplo a seguir apresentado para a amostra **TiO₂/C-0.1-0.2-40-600**. Esta amostra foi sintetizada a 40°C com uma concentração de ácido de 0,1 mol L⁻¹, com uma proporção (Ti:FA) de 1:0,2 sendo pirolisada a 600°C. Da mesma forma foi feita a nomenclatura das demais amostras utilizadas neste estudo.

3.7 Efeito da quantidade de polímero na composição e propriedade dos catalisadores

Foram preparadas também diferentes amostras **TiO₂/PFA** e **TiO₂/C** visando compreender a influência da quantidade de polímero nas composições e propriedades dos catalisadores formados. Para este estudo foram obtidas amostras similares às descritas anteriormente (item 3.2.1), mas com [H⁺] = 0,1 mol L⁻¹ e T = 40°C, com proporções Ti:FA (1:0,2, 1:0,4, 1:0,6, 1:1, 1:2 e 1:3). Estas amostras, após polimerização, foram submetidas a pirólise à 900°C de maneira similar aos procedimentos relatados anteriormente, e foram denominadas respectivamente: **TiO₂/C-0.1-0.2-40-900**, **TiO₂/C-0.1-0.4-40-900**, **TiO₂/C-0.1-0.6-40-900**, **TiO₂/C-0.1-1-40-900**, **TiO₂/C-0.1-2-40-900** e **TiO₂/C-0.1-3-40-900**.

Todas as amostras foram caracterizadas e avaliadas quanto ao desempenho fotocatalítico de acordo com o item 3.4.

3.8 Tratamento fotocatalítico com radiação solar

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada com 250 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e com abertura superior. A radiação solar foi concentrada por um coletor solar parabólico revestido por alumínio (Figura 16).^[83]

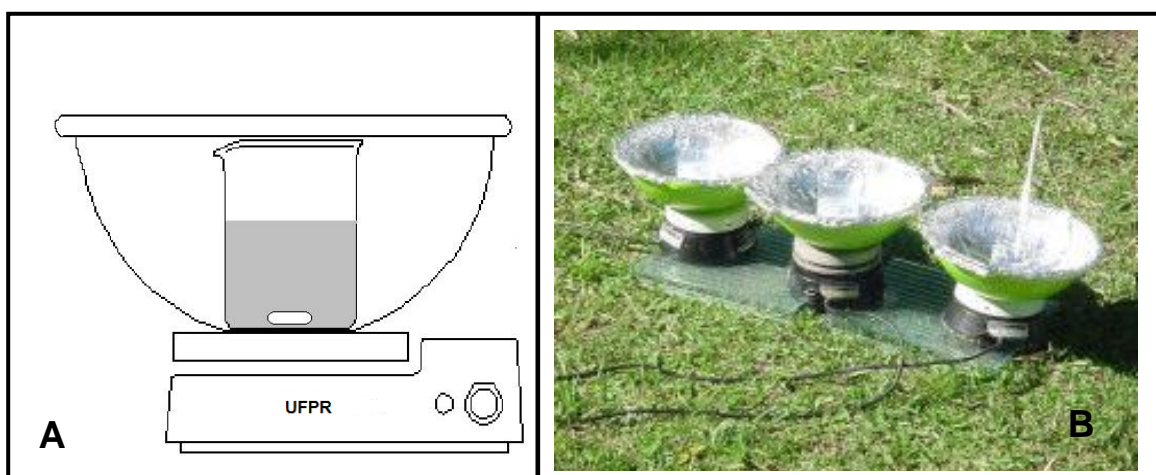


Figura 16: Esquema (A) e foto (B) do reator fotoquímico solar.

Neste reator, foram adicionadas amostras de 200 mL de azul QR-19 na concentração de 50 ppm, em seguida 50 mg de catalisador, em pH natural (em torno de 7). O sistema foi deixado sob agitação constante e sem oxigenação. Os estudos foram realizados entre os meses de abril a junho, preferencialmente em dias claros, sendo realizados todos os testes entre 11 e 15 horas. Alíquotas foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 min. Todas as amostras foram coletadas, filtradas em membrana de acetato de celulose de 45 μm e submetidas à análise por espectroscopia UV-Vis. A intensidade da radiação UV-A foi medida com auxílio de um radiômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das nanopartículas de TiO_2

As três amostras preparadas foram caracterizadas por diferentes técnicas, buscando informações importantes a respeito do tamanho das partículas e também sobre a estrutura cristalina do material. Os difratogramas das nanopartículas de TiO_2 são mostrados na Figura 17, juntamente com o difratograma da amostra comercial TiO_2 -P25 da Degussa, para comparação. As fases obtidas foram confirmadas por comparação com os padrões JCPDS.^[229, 231, 232]

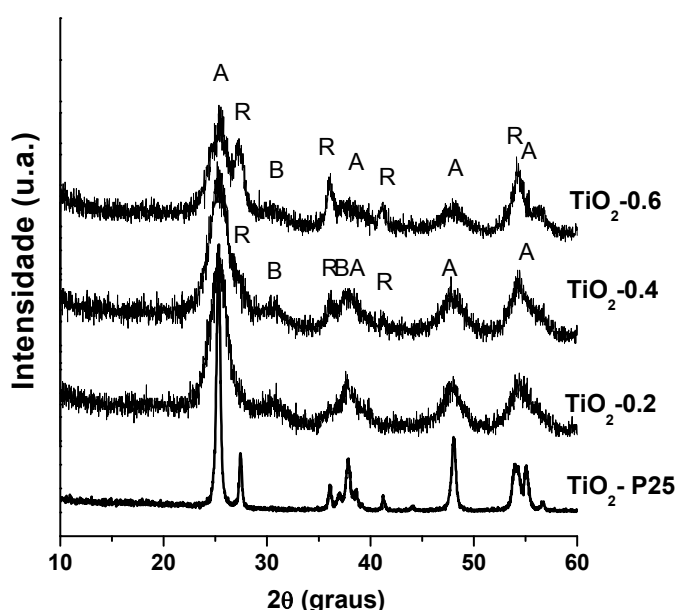


Figura 17: Difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 . A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

A intensidade obtida nos picos de DRX pode ser correlacionada com a quantidade de material cristalino da amostra e ao tamanho dos cristalitos. Um pico agudo intenso corresponde a partículas maiores com um reduzido número de defeitos nos planos cristalinos, enquanto que picos largos correspondem de maneira inversa a pequenas partículas de material. Para correlacionar essas propriedades em uma série de amostras é usual utilizar a largura a meia altura para comparação. Quanto maior a largura a meia altura menor o tamanho de cristalito da fase cristalina investigada.

Os difratogramas presentes na Figura 17 mostram a presença de picos bastante largos, com linha base paralela ao eixo, indicando amostras cristalinas com tamanhos de partículas bastante reduzidos.

Os difratogramas das três amostras apresentam picos característicos do TiO_2 nas fases anatase (A), rutilo (R) e bruquita (B), em diferentes proporções como mostrado na

Tabela 3. Nota-se claramente que o aumento na concentração de ácido aumenta a fração de rutilo na amostra.

Tabela 3: Proporção entre fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) presente nas amostras de TiO_2 , calculados a partir dos difratogramas de raios X.

Amostra	TiO_2 (%)		
	A	B	R
TiO_2 -0.2	76,0	24,0	-
TiO_2 -0.4	58,0	35,0	7,0
TiO_2 -0.6	65,0	20,0	15,0
TiO_2 -P25	86,0	-	14,0

Observou-se experimentalmente uma grande influência da concentração do ácido no aspecto visual das amostras durante a reação. Quando a concentração do ácido na solução é maior que $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, uma suspensão com precipitado branco é formada imediatamente após a reação de hidrólise. Entretanto, na concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, uma suspensão homogênea de finas partículas é formada com aspecto turvo, praticamente incolor, indicando que o aumento na concentração de ácido aumenta a distribuição de tamanho médio das partículas. Estes dados qualitativos foram quantificados pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), como pode ser observado na Figura 18.

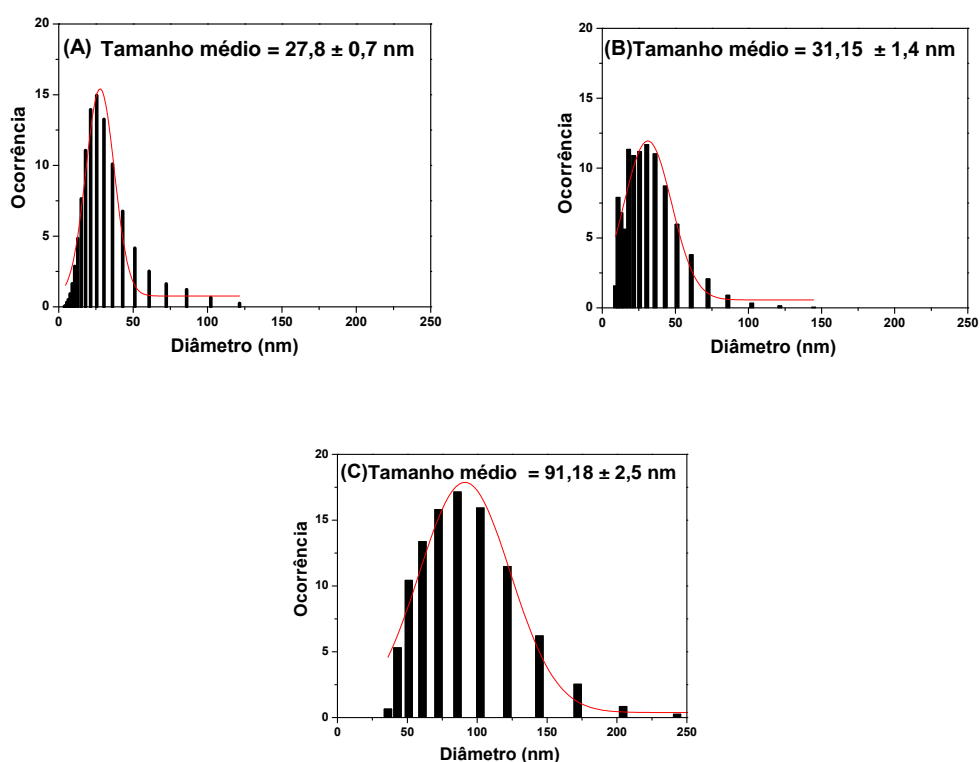


Figura 18: Histogramas obtidos das dispersões de nanopartículas de TiO_2 em água, através de DLS: (A) TiO_2 -0.2; (B) TiO_2 -0.4; (C) TiO_2 -0.6.

As medidas indicam tamanhos médios de 28, 31 e 91 nm $\pm 0,1$ para as partículas das amostras de **TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6**, respectivamente, indicando que o aumento da concentração de ácido durante a síntese, além de aumentar a proporção de rutilo na amostra, aumenta também a distribuição de tamanho das nanopartículas. Por DRX também foi possível calcular o tamanho de cristalito (D) das nanopartículas de **TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6**, sendo verificado para a fase anatase um tamanho variando entre 3,0 a 4,0 nm $\pm 0,1$, já para a amostra comercial **TiO₂-P25** este valor foi de 21,0 nm $\pm 0,1$, quase sete vezes maior. O tamanho de cristalito determinado é característico em todas as amostras, sendo muito menor que o tamanho de partículas das mesmas. O mesmo aconteceu para a fase rutilo onde as amostras sintetizadas que apresentaram esta fase **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6** apresentaram um tamanho variando entre 7,0 e 9,0 nm $\pm 0,1$ e para a amostra comercial **TiO₂-P25** este valor foi de 32,0 nm $\pm 0,1$, quase 3 vezes maior. Isso indica que as nanopartículas sintetizadas tem diferença estrutural significativa em relação a amostra comercial.

Os resultados estruturais obtidos por DRX são confirmados por espectroscopia Raman, como pode ser observado na Figura 19.

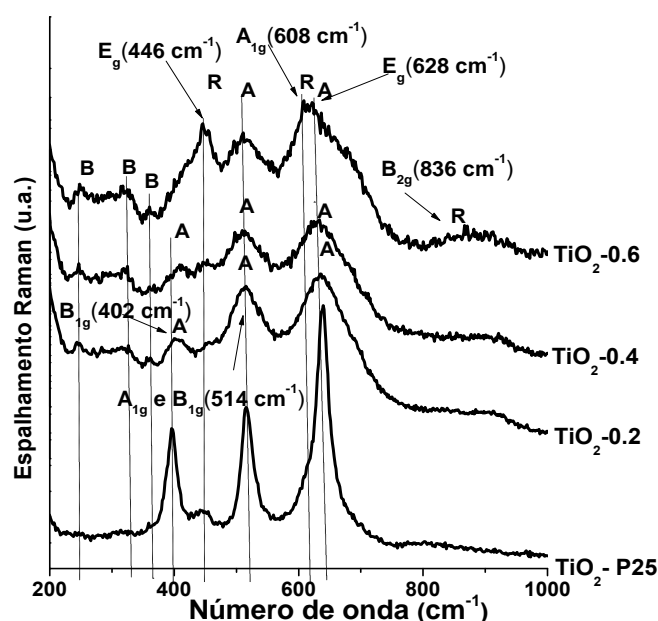


Figura 19: Espectros Raman das amostras de **TiO₂**. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

As propriedades vibracionais do **TiO₂** podem ser determinadas por teoria de grupo. A fase anatase do **TiO₂** apresenta 15 modos óticos distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo espacial $I4_1/amd$ como $1 A_{1g} + 1 A_{2u} + 2 B_{1g} + 1 B_{2u} + 3 E_g + 2 E_u$.^[233, 234] Os modos A_{1g} , B_{1g} e E_g são ativos no Raman, e os modos A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho. O modo B_{2u} é um modo silencioso sendo inativo em ambas as técnicas. A fase cristalina rutilo apresenta as representações irreduzíveis para o grupo espacial $P4_2/mnm$,

$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ que são ativas no Raman^[235]. Estes modos estão indicados sobre cada banda atribuída na Figura 19.

Analisando-se o espectro da amostra **TiO₂-0.2**, observa-se o aparecimento das bandas características das fase anatase e bruquita. No espectro da amostra **TiO₂-0.4**, além das bandas das fases anatase e bruquita, há o início do aparecimento da banda atribuída a fase rutilo (modo E_g em 446 cm⁻¹). Na amostra **TiO₂-0.6** fica bem claro a presença das bandas relativas as três fases cristalinas, com um aumento na intensidade dos bandas da fase rutilo.

4.2 Caracterização das amostras TiO₂/PFA e catalisadores TiO₂/C

Conforme descrito na parte experimental, foram produzidas inicialmente 12 amostras **TiO₂/PFA** (e conseqüentemente 12 amostras **TiO₂/C**), 6 a partir da rota A e 6 a partir da rota B. Estas amostras foram caracterizadas por IV-TF, DRX, espectroscopia Raman. Além disso, caracterização adicional através de análise termogravimétrica, foi realizada somente para as amostras obtidas pela rota A. Na interpretação destes resultados será utilizada a amostra **TiO₂-0.2.0.4** como exemplo. Serão discutidos daqui em diante, os resultados das amostras preparadas pela rota A partindo-se das amostras derivadas de **TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6**, os demais resultados obtidos, inclusive os da rota B serão sumarizados posteriormente.

A formação do PFA em todas as amostras **TiO₂/PFA** foi confirmada visualmente, pela forte coloração marrom observada, bem como por espectroscopia IV-TF.

Na Figura 20 são apresentados os espectos IV das amostras **TiO₂-0.2**, **TiO₂/PFA-0.2-0.4**, **TiO₂/PFA-0.2-1**, **TiO₂/C-0.2-0.4** e **TiO₂/C-0.2-1**. Conjuntos similares de espectros IV para os conjuntos semelhantes de amostras **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6** são apresentados nas Figuras 21 e 22.

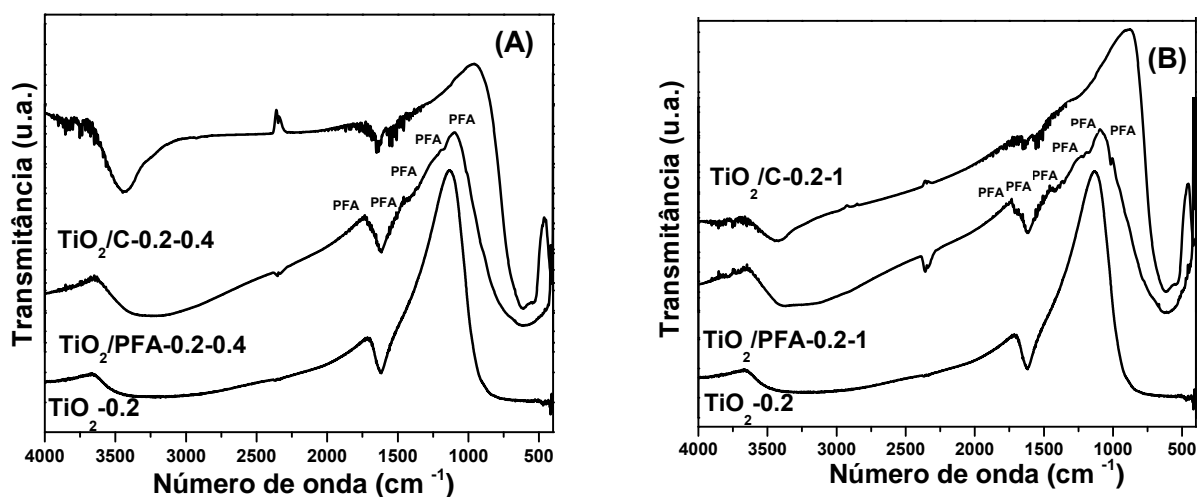


Figura 20: Espectros IV-TF de conjuntos, TiO₂, TiO₂/PFA e TiO₂/C: (A) TiO₂-0.2, TiO₂/PFA-0.2-0.4 e TiO₂/C-0.2-0.4. (B) TiO₂-0.2, TiO₂/PFA-0.2-1 e TiO₂/C-0.2-1.

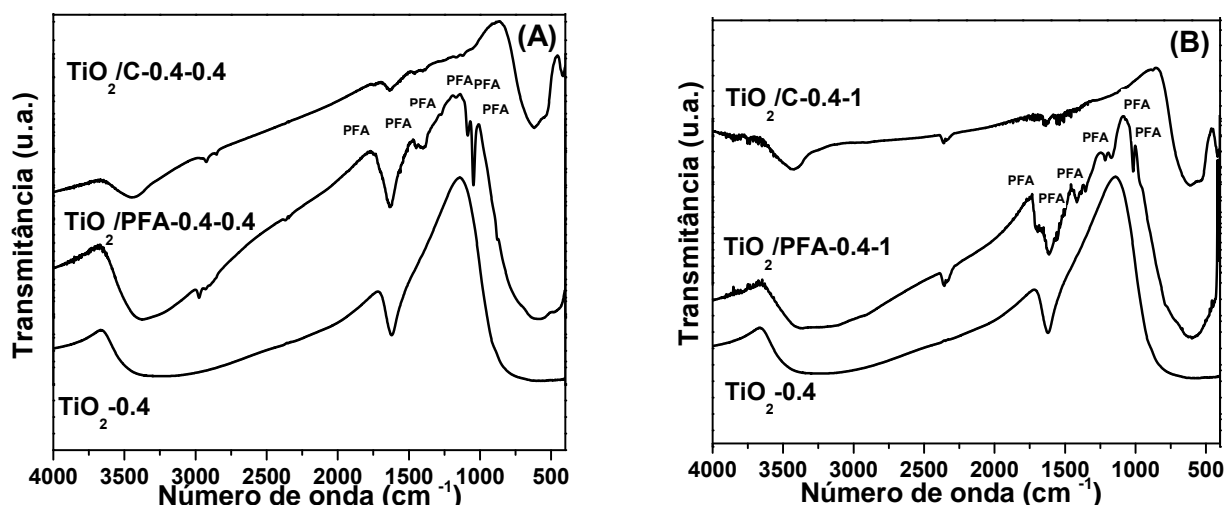


Figura 21: Espectros IV-TF de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) $\text{TiO}_2\text{-0.4}$, $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.4-0.4}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.4-0.4}$. (B) $\text{TiO}_2\text{-0.4}$, $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.4-1}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.4-1}$.

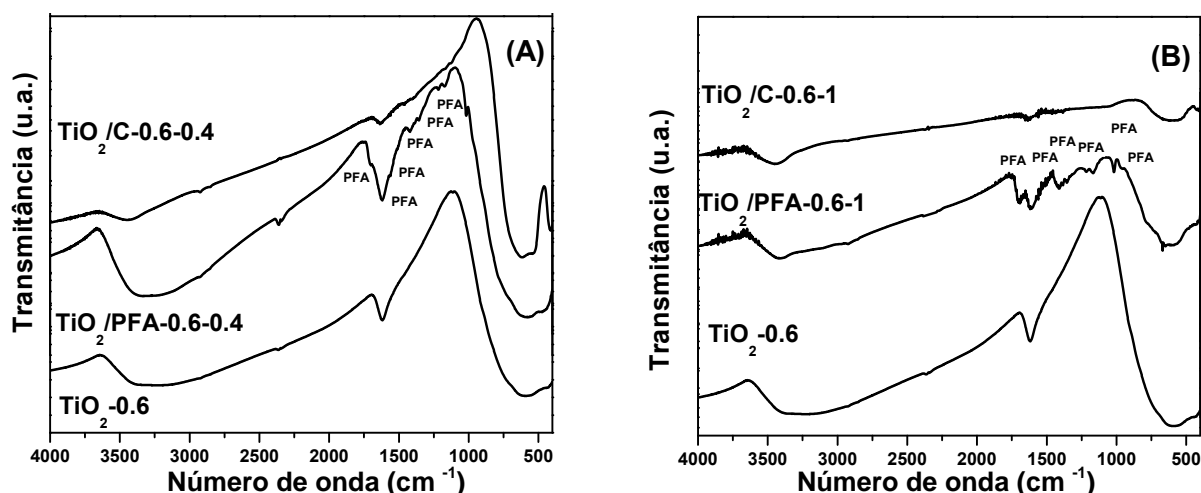


Figura 22: Espectros IV-TF de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) $\text{TiO}_2\text{-0.6}$, $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.6-0.4}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.6-0.4}$. (B) $\text{TiO}_2\text{-0.6}$, $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.6-1}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.6-1}$.

Nas amostras de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-0.2}$, $\text{TiO}_2\text{-0.4}$ e $\text{TiO}_2\text{-0.6}$) a banda em 1620 cm^{-1} é devida à deformação angular da água adsorvida, e a banda intensa na região de baixa energia, próxima a 596 cm^{-1} , é atribuída a sobreposição de bandas das vibrações $\nu\text{ Ti-O}$ e $\delta\text{ Ti-O-Ti}$ do TiO_2 , e é característica deste material quando obtido pelo método sol-gel em sua fase anatase.^[236, 237]

Os espectros das amostras TiO_2/PFA apresentam as bandas atribuídas ao TiO_2 , e também as bandas características do PFA: $\nu\text{ C=O}$ (1715 cm^{-1}), $\nu\text{ C=C}$ (1614 cm^{-1}), $\nu\text{ C=C}$ (1560 cm^{-1}), $\nu\text{ C=C}$ (1505 cm^{-1}), $\delta\text{ CCO}$, CH_2 (1408 cm^{-1}), $\nu\text{ C=C}$ (1355 cm^{-1}), $\nu\text{ C-OH}$, $\nu\text{ C-OC}$ (1214 cm^{-1}), $\delta\text{ CCH}$, $\nu\text{ C-O}$ (1160 cm^{-1}), $\nu\text{ C-O}$ (1070 cm^{-1}), $\nu\text{ C-O}$ (1015 cm^{-1}), $\delta\text{ C-C-H}$ (970 cm^{-1}) e $\delta\text{ C-C-H}$ (797 cm^{-1}). A banda em 1715 cm^{-1} é atribuída à presença de dicetona alifática. Vários autores têm detectado a presença de espécies dicetona

alifáticos na estrutura PFA, formadas devido à abertura de um anel furano por catálise ácida e ataque eletrofílico de moléculas de água, formado como um subproduto da polimerização do FA.^[237-239]

Após o tratamento térmico, observa-se nas amostras **TiO₂/C** que as bandas do PFA desaparecem, indicando que este foi totalmente pirolisado. Os espectros **TiO₂/C** apresentam bandas em 644 e 544 cm⁻¹, características do **TiO₂** com a fase rutilo, evidenciando que o tratamento térmico causa a transição de fase nas nanopartículas do óxido.

As Figura 23, 24 e 25 mostram os difratogramas de raios X das amostras obtidas a partir das amostras **TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6**, respectivamente. Nota-se claramente que a presença de PFA, em todas as amostras, não acarreta em mudanças estruturais significativas nas fases do **TiO₂**.

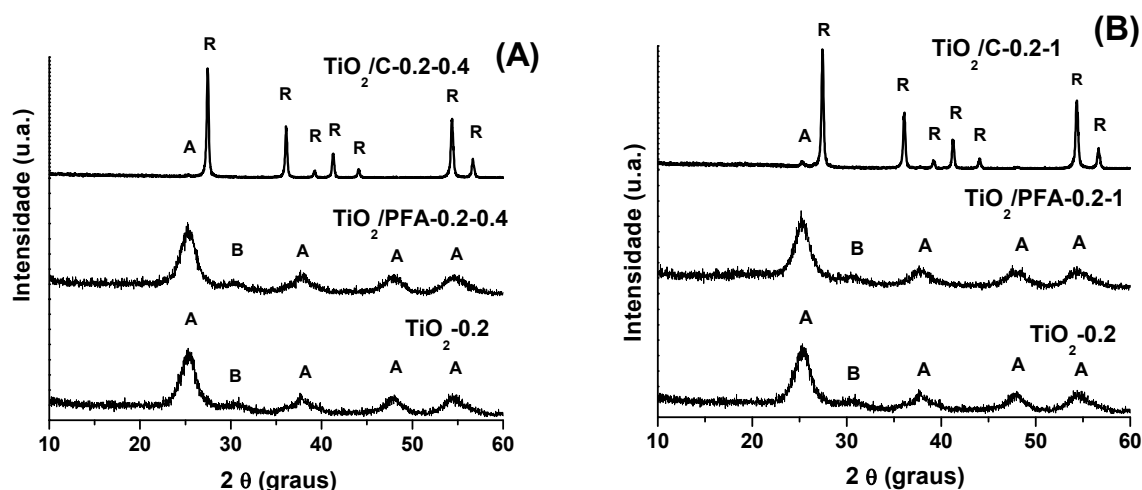


Figura 23: Difratogramas de raios X de conjuntos, **TiO₂**, **TiO₂/PFA** e **TiO₂/C**: (A) **TiO₂-0.2**, **TiO₂/PFA-0.2-0.4** e **TiO₂/C-0.2-0.4**. (B) **TiO₂-0.2**, **TiO₂/PFA-0.2-1** e **TiO₂/C-0.2-1**. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

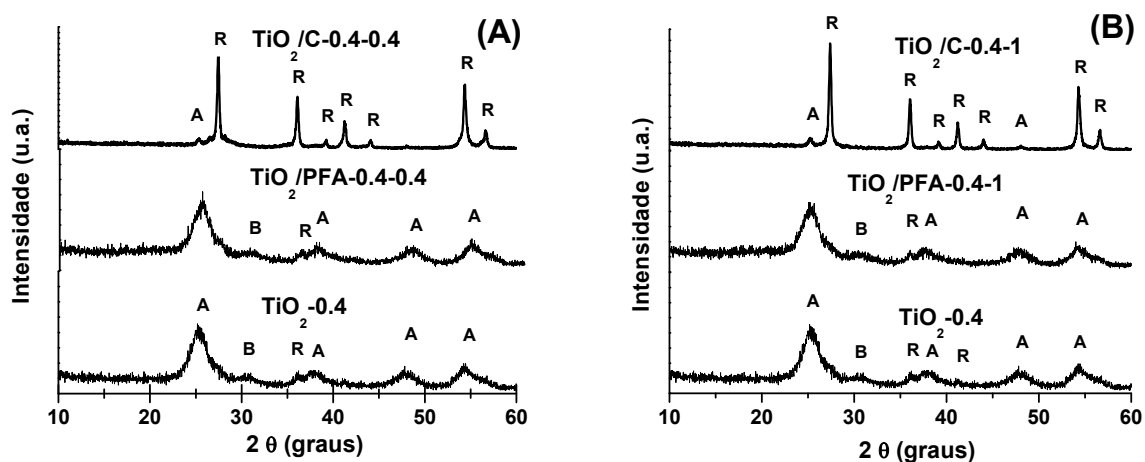


Figura 24: Difratogramas de raios X de conjuntos, **TiO₂**, **TiO₂/PFA** e **TiO₂/C**: (A) **TiO₂-0.4**, **TiO₂/PFA-0.4-0.4** e **TiO₂/C-0.4-0.4**. (B) **TiO₂-0.4**, **TiO₂/PFA-0.4-1** e **TiO₂/C-0.4-1**. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

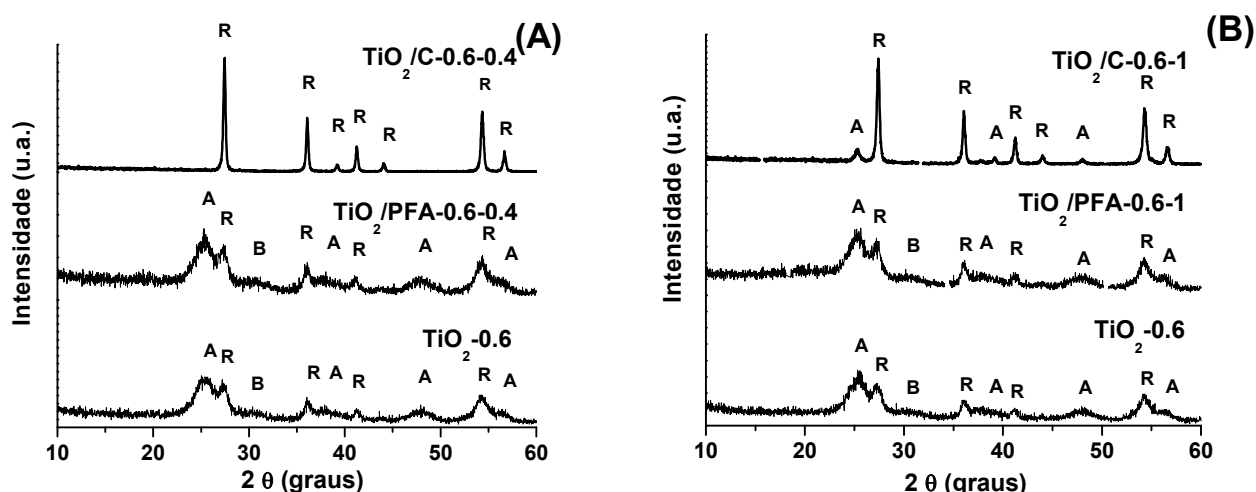


Figura 25: Difratomogramas de raios X de conjuntos, TiO_2 , TiO_2/PFA e TiO_2/C : (A) $\text{TiO}_2\text{-0.6}$, $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.6-0.4}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.6-0.4}$. (B) $\text{TiO}_2\text{-0.6}$, $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.6-1}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.6-1}$. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

As amostras obtidas depois da pirólise do TiO_2/PFA são pretas, evidenciando a formação de fase com presença de carbono. Não foram obtidos picos atribuídos ao grafite ou a outra estrutura cristalina de carbono, indicando que provavelmente o carbono obtido após a pirólise possui natureza não-cristalina. As amostras TiO_2/C presentes nos difratogramas de raios X com picos mais nítidos e finos demonstram um aumento no tamanho das partículas de TiO_2 . Pode ser observado também nos difratogramas destas amostras que a transformação da fase anatase para a fase rutilo (rutilização) não é completa: a amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$ (Figura 23A) apresenta em sua composição 4% de anatase e 96% de rutilo, enquanto a amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-1}$ (Figura 23B) com maior quantidade de polímero, a composição muda para 6% de anatase e 94% de rutilo, ocorrendo a formação do catalisador TiO_2/C , com duas fases cristalinas.

Foi claramente observado, em todas as amostras, que a presença do polímero (e conseqüentemente do carbono após pirólise) favorece a manutenção de uma porcentagem da fase anatase. A relação entre as fases em todas as amostras TiO_2/C preparadas está representada na Tabela 4.

Fica bem claro que com a pirólise feita a 900°C não há a formação da fase cristalina bruquita em nenhuma amostra, em ambas as rotas. Há a formação, em todas as amostras, da fase majoritária rutilo, termodinamicamente mais estável, e também ocorre a manutenção da fase anatase em diferentes proporções em todas as amostras, com exceção da amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.6-0.4}$ que apresentou unicamente a fase rutilo.

Algumas informações adicionais podem ser extraídas, através de uma análise dos dados apresentados na Tabela 4. De maneira geral mesmo após o tratamento térmico é observado uma maior proporção de anatase nas amostras TiO_2/C obtidas através da rota B, em comparação com a rota A. Outro fato importante visualizado, é que as amostras

TiO₂/PFA com maior quantidade de polímero, quando pirolisadas, produzem amostras **TiO₂/C** com maior proporção de anatase. A estabilização da fase anatase em altas temperaturas pode ocorrer devido à presença do carbono, que atua como estabilizador desta fase^[240].

Tabela 4: Relação entre fases anatase e rutilo das diferentes amostras **TiO₂/C**, calculadas por DRX.

Amostra	Fases TiO ₂ (%)	
ROTA A	A	R
TiO₂/C-0.2-0.4	4,0	96,0
TiO₂/C-0.2-1	6,0	94,0
TiO₂/C-0.4-0.4	10,0	90,0
TiO₂/C-0.4-1	7,0	93,0
TiO₂/C-0.6-0.4	-	100,0
TiO₂/C-0.6-1	16,0	84,0
ROTA B	A	R
TiO₂/C-0.2-0.4-B	9,0	91,0
TiO₂/C-0.2-1-B	10,0	90,0
TiO₂/C-0.4-0.4-B	10,0	90,0
TiO₂/C-0.4-1-B	22,0	78,0
TiO₂/C-0.6-0.4-B	10,0	90,0
TiO₂/C-0.6-1-B	18,0	82,0

Por DRX também foi possível calcular o tamanho de cristalito (D) das nanopartículas de **TiO₂/C**, para ambas as rotas, sendo constatado para a fase rutilo valores bem superiores aos apresentados para a fase anatase. Verificou-se para a rota A que o tamanho de cristalito da fase anatase variou entre 12,0 a 22,0 nm ± 0,1 para as amostras **TiO₂/C-0.2-1**, **TiO₂/C-0.4-0.4**, **TiO₂/C-0.4-1** e **TiO₂/C-0.6-1**, já para a amostra **TiO₂/C-0.2-0.4** este valor ficou abaixo, em torno de 8,0 nm ± 0,1 e na amostra **TiO₂/C-0.6-0.4** esta fase não foi encontrada. Para a rota B os valores obtidos em todas as amostras foram entre 6,0 a 11,0 nm ± 0,1 para a fase anatase, para a fase rutilo foi observado em ambas as rotas tamanho de cristalito entre 28,0 a 38,0 nm ± 0,1 evidenciando pronunciado crescimento do tamanho de cristalito em presença de carbono.

É importante salientar, finalmente, que a realização de ensaios em triplicata permitiu verificar desvios padrão característicos da ordem de 8 pontos percentuais na quantificação de fases cristalinas, provavelmente em decorrência de erros indeterminados no processo de síntese e quantificação. Desta forma, pequenas diferenças no teor de cada fase devem ser analisadas com cautela, em função de representarem desvio experimental, mais do que variação provocada pelas condições de síntese.

As mesmas amostras analisadas anteriormente também foram caracterizadas por espectroscopia Raman e as Figuras 26, 27 e 28 mostram os resultados que foram obtidos. Não foi possível adquirir espectros de nenhuma das amostras **TiO₂/PFA** devido à forte fluorescência do PFA.

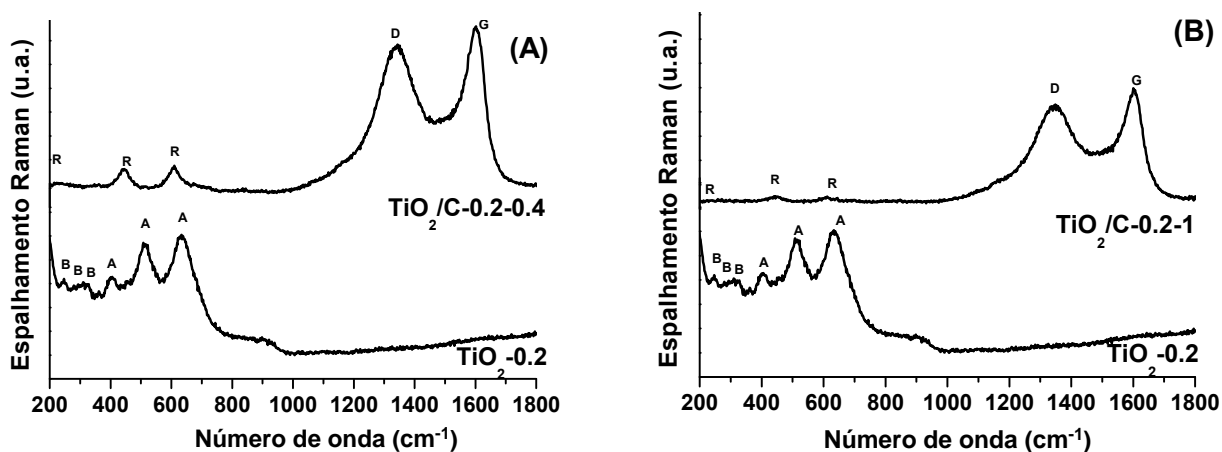


Figura 26: Espectros Raman de conjuntos, **TiO₂** e **TiO₂/C**: (A) **TiO₂-0.2** e **TiO₂/C-0.2-0.4**. (B) **TiO₂-0.2** e **TiO₂/C-0.2-1**. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

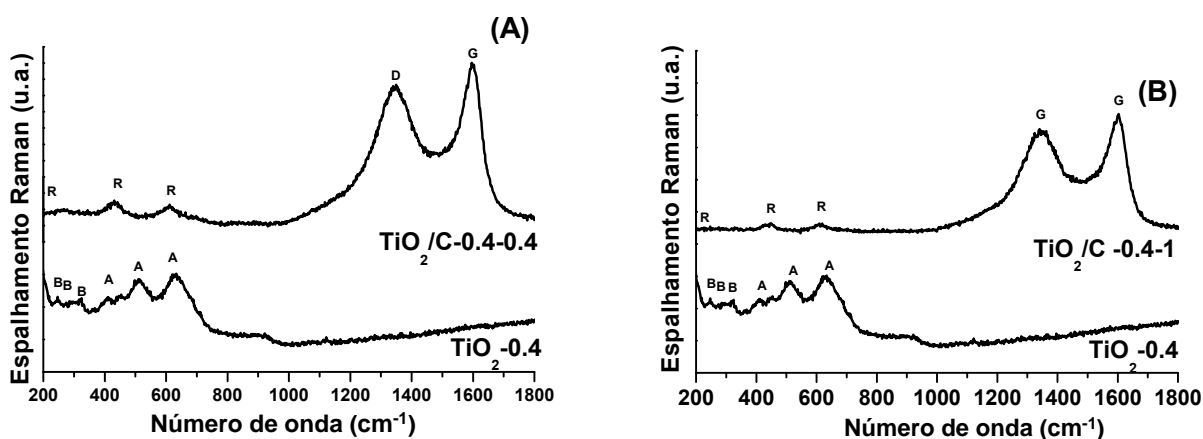


Figura 27: Espectros Raman de conjuntos, **TiO₂** e **TiO₂/C**: (A) **TiO₂-0.4** e **TiO₂/C-0.4-0.4**. (B) **TiO₂-0.4** e **TiO₂/C-0.4-1**. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

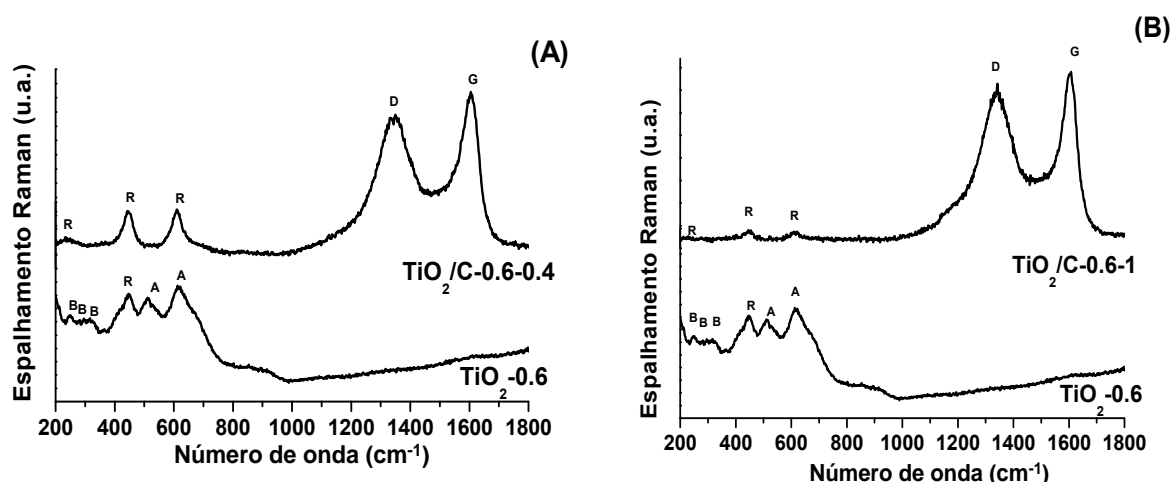


Figura 28: Espectros Raman de conjuntos, TiO_2 e TiO_2/C : (A) $\text{TiO}_2-0.6$ e $\text{TiO}_2/\text{C}-0.6-0.4$. (B) $\text{TiO}_2-0.6$ e $\text{TiO}_2/\text{C}-0.6-1$. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

O espectro da amostra $\text{TiO}_2-0.2$ apresenta bandas que são atribuídas às fases anatase e bruquita confirmando resultados anteriores apresentados por DRX. A rutilização também foi confirmada por espectroscopia Raman após o tratamento térmico nas amostras $\text{TiO}_2/\text{C}-0.2-0.4$ (Figura 26A) e $\text{TiO}_2/\text{C}-0.2-1$ (Figura 26B). Entretanto, duas outras bandas bastante intensas são observadas em 1354 e 1608 cm^{-1} , características de materiais carbonáceos com hibridização sp^2 , e conhecidas como bandas D e G, respectivamente, e são características de material carbonáceo desordenado.^[241]

A banda G é observada para todos os materiais a base de carbono com hibridização sp^2 , e é atribuída aos modos de vibração C-C. O alargamento desta banda indica uma maior heterogeneidade e/ou desordem do material. Para carbono altamente ordenado, como o grafite, a banda G se apresenta caracteristicamente com alta intensidade e estreita em 1582 cm^{-1} ; já para carbono desordenado (não-cristalino) esta banda muda para maiores números de onda, em torno de 1610 cm^{-1} .^[120, 242] Também em carbono desordenado outra banda aparece em aproximadamente em 1360 cm^{-1} , conhecida como banda D, onde D significa desordem. Quanto maior a largura e maior a intensidade da banda D, mais desordenado é o material.^[120, 242] A largura e as intensidades relativas de ambas as bandas D e G (I_D/I_G) são comumente usadas para caracterizar materiais carbonáceos (alta razão I_D/I_G pode ser relacionada com alto grau de desordem no material). Nas Figura 26, 27 e 28 a banda G aparece em torno de 1600 cm^{-1} e a banda D é intensa para todas as amostras TiO_2/C , confirmando os resultados sugeridos por DRX que o material carbonáceo resultante da pirólise do PFA é um carbono não-cristalino. Por espectroscopia Raman verifica-se a ocorrência de ambas as fases, TiO_2 e carbono desordenado (C amorfo, C vítreo) nas amostras TiO_2/C .

A decomposição térmica do PFA presente nos nanocompósitos foi acompanhada por TGA/DSC, somente para as seis amostras TiO_2/PFA preparadas na rota A, em at-

atmosfera inerte (N_2) e também em atmosfera de ar sintético, desde a temperatura ambiente até 900°C. Como exemplo, para interpretação dos resultados, a amostra **TiO₂/C-0.2-0.4** será utilizada. Na Figura 29 é mostrada a curva de TGA e a curva (DSC) para esta amostra em atmosfera inerte.

A partir dos dados obtidos pela curva de TGA em N_2 (Figura 29) constata-se que durante o tratamento térmico, ocorre perda de massa na amostra em três etapas: na primeira etapa há perda de massa em torno de 7% na região próxima de 95°C, na segunda etapa há maior perda de massa, em torno de 9% em função de um evento que se inicia por volta de 100°C e vai até aproximadamente 460°C. A última perda de massa corresponde a aproximadamente 2%, a partir de 480°C, enquanto que no final da decomposição a 900°C restam aproximadamente 80 % da massa inicial do compósito.

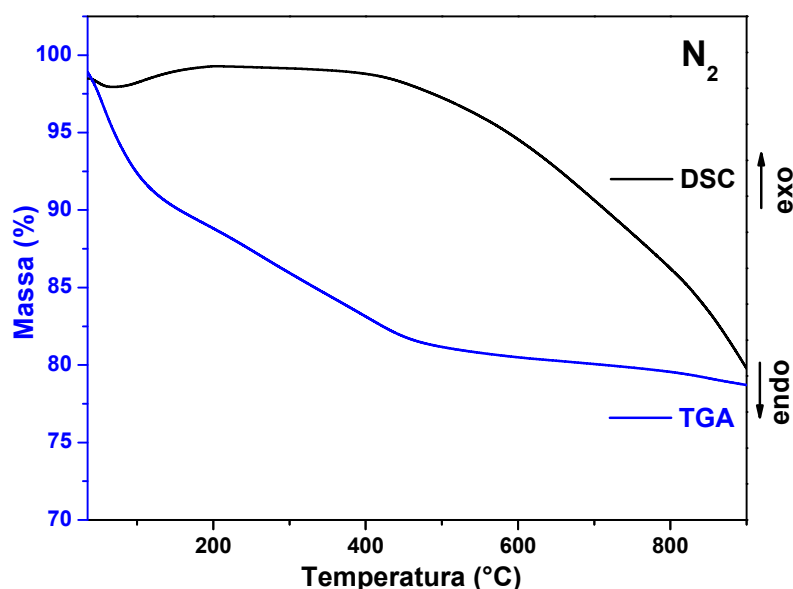


Figura 29: Curva TGA/DSC da amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4**, sob atmosfera inerte (N_2).

Já na Figura 30 é mostrado o perfil da curva TGA/DSC para a mesma amostra anterior só que agora em atmosfera de ar sintético, para acompanhamento detalhado da transformação do nanocompósito **TiO₂/PFA-0.2-0.4** em **TiO₂/C-0.2-0.4**.

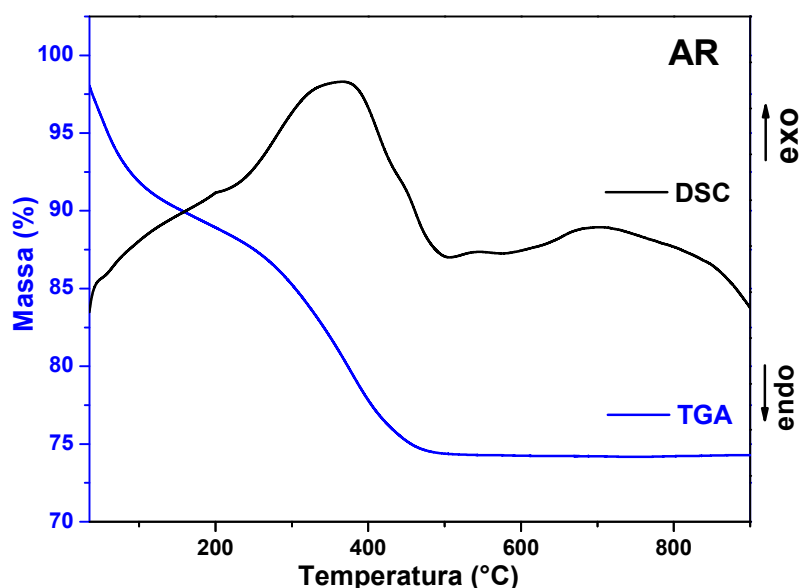


Figura 30: Curva TGA/DSC da amostra $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.2-0.4}$, sob atmosfera de ar sintético.

Através da curva TGA mostrada na Figura 30, nota-se que a perda de massa mais acentuada em virtude da mudança de atmosfera durante o tratamento térmico. A primeira perda de massa em torno de 6% na região próxima de 95 $^{\circ}\text{C}$, deve-se à evaporação de moléculas de água adsorvidas^[243]. A segunda perda de massa em torno de 6% inicia-se na região próximo a 100 $^{\circ}\text{C}$ e vai até aproximadamente 300 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que a terceira perda de massa é mais acentuada iniciando-se após 300 $^{\circ}\text{C}$ indo até aproximadamente 440 $^{\circ}\text{C}$ devido a um processo exotérmico confirmado pela curva DSC, atribuído à decomposição do PFA.^[240] Esta última deve-se provavelmente ao término das reações de decomposição e/ou desidroxilação. No término da decomposição a 900 $^{\circ}\text{C}$ resta aproximadamente 74,2 % da massa inicial do compósito.

Na Figura 31 é mostrado para fins de comparação, o perfil da curva TGA/DSC obtida em atmosfera de ar sintético para a amostra de $\text{TiO}_2\text{-0.2}$.

Observa-se na curva TGA perda inicial de massa em torno de 10% na região próxima de 100 $^{\circ}\text{C}$, devido à evaporação de moléculas de água adsorvidas que é reconhecidamente um processo endotérmico confirmado pela curva DSC. Também é possível observar por DSC, evento exotérmico característico devido à rutilização, na região próxima a 561 $^{\circ}\text{C}$.

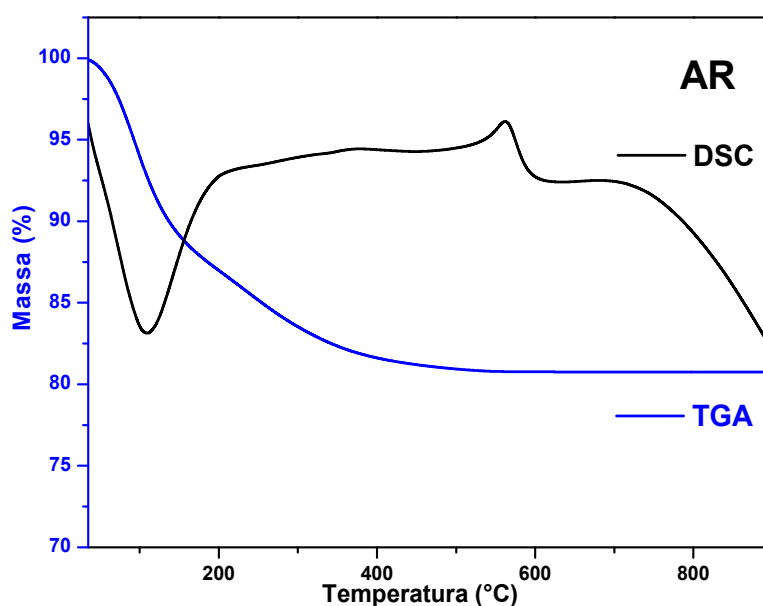


Figura 31: Curva TGA/DSC da amostra **TiO₂-0.2**, sob atmosfera de ar sintético.

É possível determinar a quantidade de carbono presente nas amostras, realizando-se uma subtração da quantidade de resíduo restante após decomposição térmica do PFA em atmosfera inerte (N₂), com a quantidade de resíduo restante após decomposição térmica do PFA em atmosfera de ar sintético. Como exemplo, podemos visualizar na Figura 32A para a amostra **TiO₂/PFA-0.2-0.4** (4,4 % de carbono) e na Figura 32B para a amostra **TiO₂/PFA-0.2-1** (7,8 % de carbono). Conjuntos similares de curvas de TGA para os conjuntos semelhantes de amostras **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6** são apresentados nas Figuras 33 e 34 e a quantidade de carbono presente em cada amostra está descrita na Tabela 5.

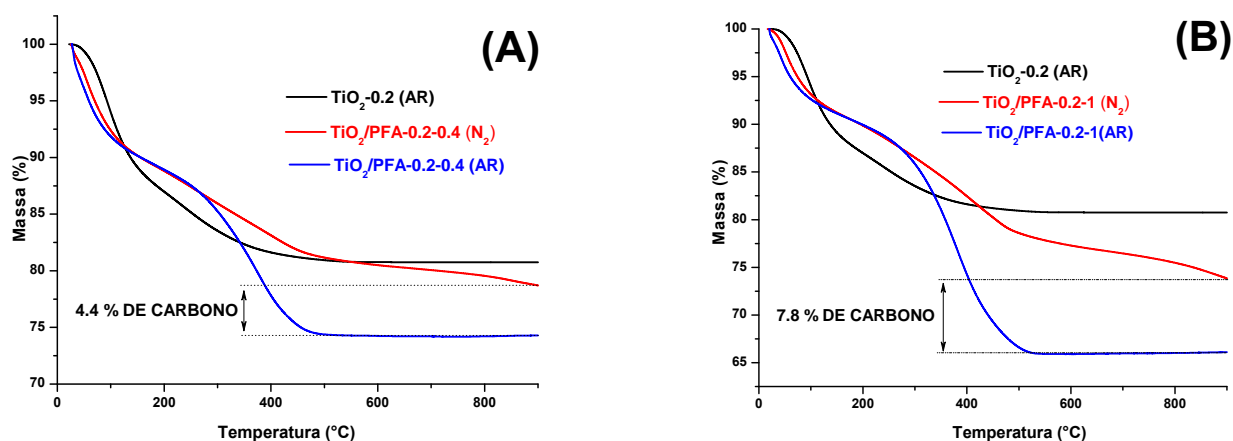


Figura 32: Curvas de TGA em ar sintético e N₂: (A) **TiO₂** e **TiO₂/PFA-0.2-0.4** ;(B) **TiO₂** e **TiO₂/PFA-0.2-1**.

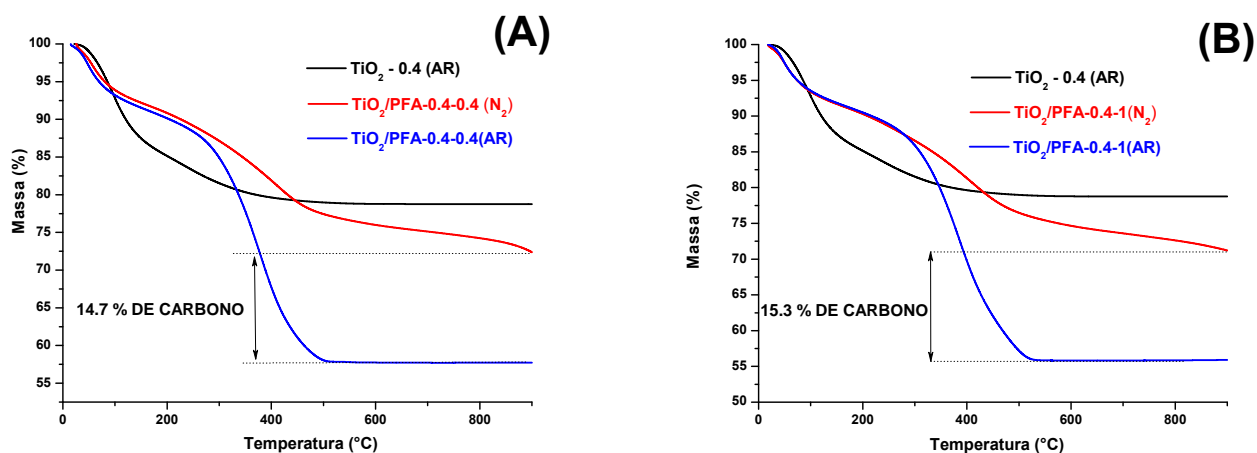


Figura 33: Curvas de TGA em ar sintético e N_2 : (A) TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.4-0.4}$;(B) TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.4-1}$.

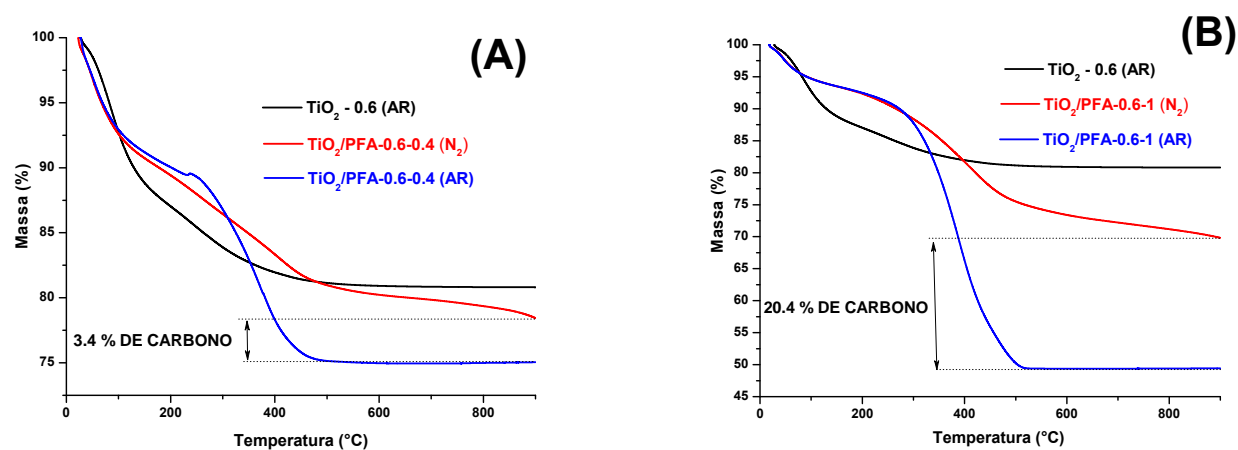


Figura 34: Curvas de TGA em ar sintético e N_2 : (A) TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.6-0.4}$;(B) TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{PFA-0.6-1}$.

Tabela 5: Quantidade de carbono presente nos catalisadores TiO_2/C preparados pela rota A.

Amostra	Quantidade de C (%)
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$	4,4
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-1}$	7,8
$\text{TiO}_2/\text{C-0.4-0.4}$	14,7
$\text{TiO}_2/\text{C-0.4-1}$	15,3
$\text{TiO}_2/\text{C-0.6-0.4}$	3,4
$\text{TiO}_2/\text{C-0.6-1}$	20,4

As amostras **TiO₂-0.2**, **TiO₂/C-0.2-0.4** e **TiO₂/C-0.2-1** também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e os resultados são apresentados na Figura 35 e na Figura 36. A amostra **TiO₂-0.2** (Figura 35) é caracterizada por uma morfologia composta por nanopartículas de **TiO₂** esféricas, com distribuição de tamanho regular, formando agregados de partículas com distribuição homogênea e tamanhos inferiores a 20 nm.

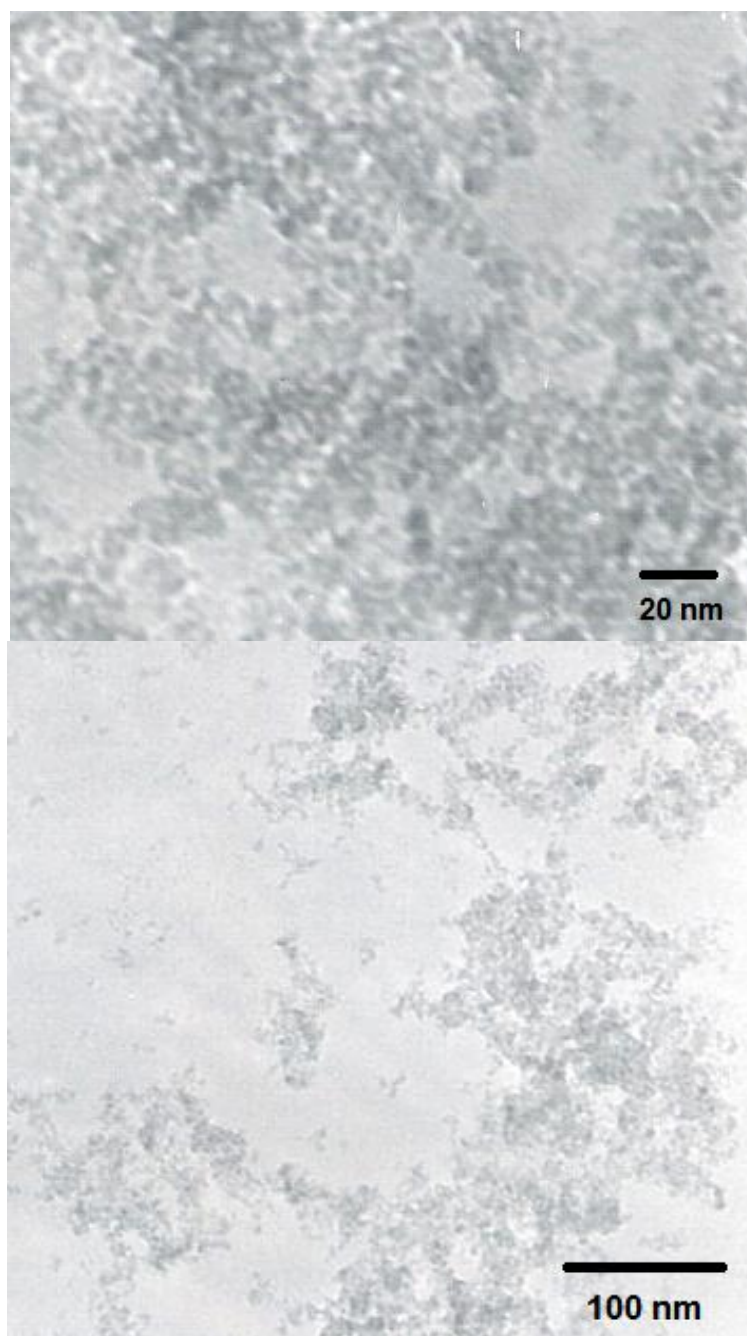


Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra **TiO₂-0.2**.

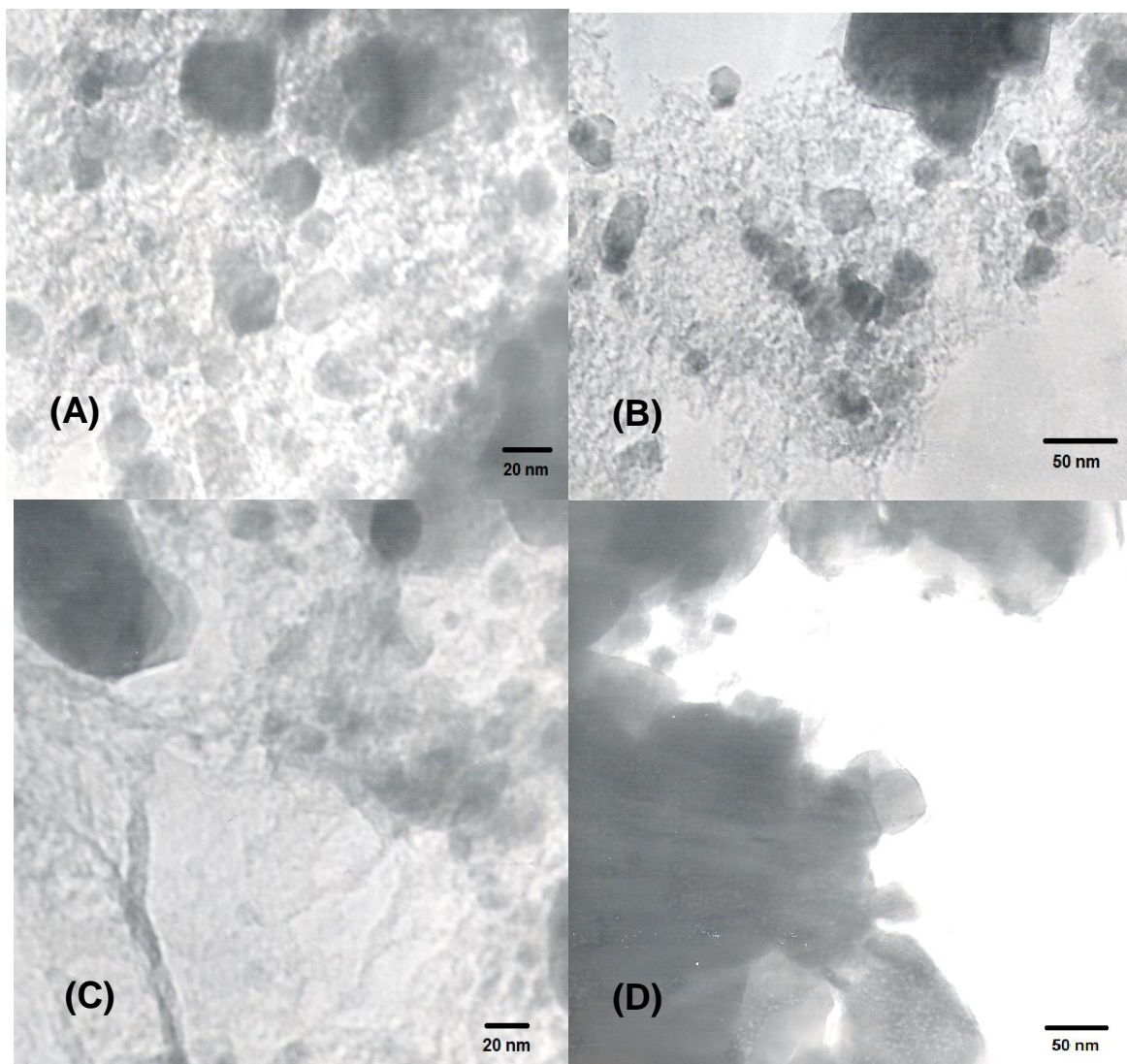


Figura 36: Imagens das amostras $\text{TiO}_2/\text{C-0.2}$, temos: (A) e (B), imagens de diferentes regiões para a amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$; (C) e (D), imagens de diferentes regiões para a amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-1}$.

Na Figura 36A e na Figura 36B são apresentadas imagens da amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$, a qual apresenta uma morfologia constituída por aglomerados com diversos pontos escuros no seu interior. Os pontos escuros correspondem as nanopartículas de TiO_2 (maior contraste), rodeadas por uma massa que corresponde ao carbono resultante da pirólise do PFA após o tratamento térmico.

Na Figura 36C e na Figura 36D, são mostradas imagens de regiões diferentes da amostra $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-1}$, que apresenta uma morfologia constituída também por aglomerados, só que neste caso maiores, com pontos escuros referentes às nanopartículas de TiO_2 no seu interior (6% da fase anatase e 94% da fase rutilo), distribuídos aleatoriamente. Observa-se uma maior massa de material carbonáceo envolvendo as partículas de TiO_2 proveniente da pirólise do PFA, fato já esperado em virtude da maior quantidade de

polímero empregado durante a síntese inicial desta amostra.

Em relação às caracterizações obtidas por DRX, Raman e IV-TF para a rota B, foi observado grande semelhança comparando-se com os resultados discutidos anteriormente para a rota A, por esse motivo estes dados não serão apresentados.

4.3 Tratamento fotocatalítico com radiação artificial

Inicialmente para os estudos de adsorção e degradação fotocatalítica envolvendo os nanocompósitos sintetizados pelas duas rotas, foi utilizado como corante referência o azul de metileno, em virtude dos inúmeros trabalhos apresentados na literatura tendo como base sua degradação. Os resultados deste estudo mostraram uma elevada capacidade de degradação por todos os catalisadores em estudo, em tempos de reação bastante curtos. Infelizmente, grande parte da degradação observada foi viabilizada pela ação isolada da radiação UV-C, assim como demonstrado em estudos de fotólise.

Em função da elevada fotossensibilidade deste corante nas condições de reação, os estudos foram repetidos com o corante azul QR-19, um corante antraquinona bastante resistente à fotólise. Trabalhou-se com concentração bem alta do corante (50 mg L^{-1}), em relação aos efluentes reais, visando melhor avaliação da eficiência dos catalisadores.

Na Figura 37 é apresentada a evolução espectral da solução de corante durante o tratamento com o catalisador $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$.

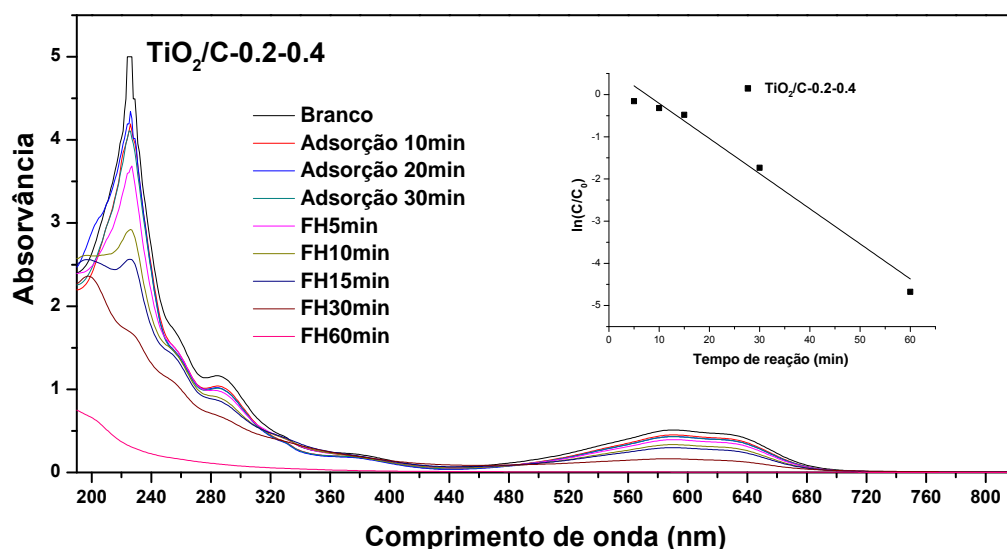


Figura 37: Monitoramento espectrofotométrico do processo de adsorção e de fotocatalise heterogênea do corante azul QR-19 numa concentração de 50 mg L^{-1} com 50 mg de catalisador $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$ e dependência do $\ln C/C_0$ em relação ao tempo (min) de reação.

Em primeiro lugar, é importante salientar que o referido material apresenta uma elevada capacidade de adsorção do substrato modelo, o que permite remoções da ordem

de 6,7% em tempos de reação de 30 min. A degradação fotocatalítica posterior permite remoção praticamente completa da cor em tempos de 60 min, acompanhado de uma significativa redução do sinal na região do UV (~240 nm). Em função das formas aromáticas absorverem fortemente nesta região, a redução deste sinal implica em elevados graus de degradação, sem acúmulo de intermediários de caráter aromático.

Em geral, o processo de descoloração segue uma cinética observável assumida como sendo de primeira ordem, através da reta apresentada na Figura 37, fato que facilita o cálculo de parâmetros cinéticos de relevância como a constante de velocidade ($k_a = 0,082 \text{ min}^{-1}$).

A Figura 38 representa esta redução espectral com mais detalhes na região do cromóforo em 590 nm.

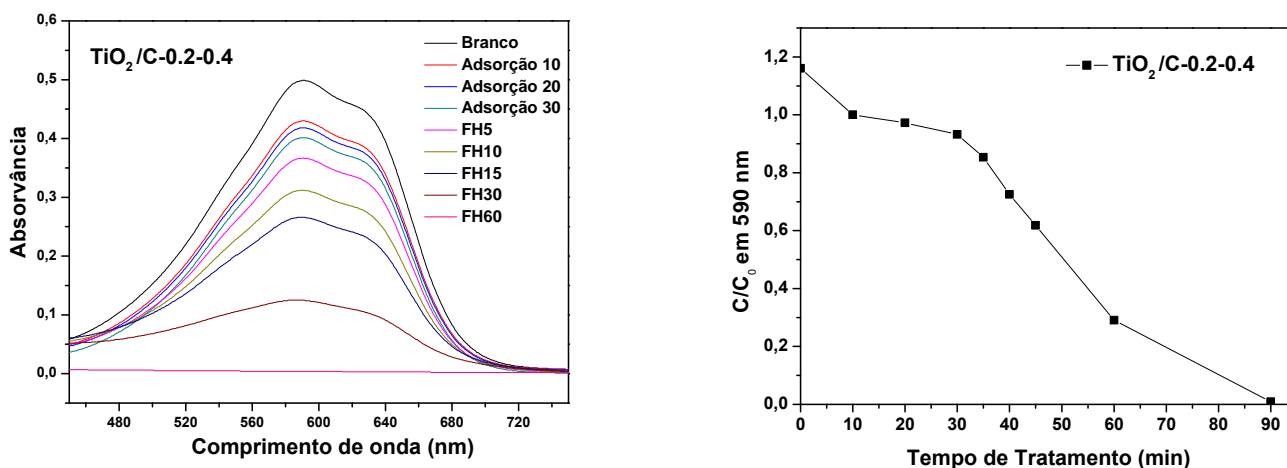


Figura 38: Redução da concentração do corante azul QR-19 na região de 590 nm.

Os resultados de adsorção e degradação do corante para todos os fotocatalisadores estão ilustradas na Figura 39, e as taxas de adsorção e degradação fotocatalítica de todos os materiais produzidos em ambas as rotas de síntese são apresentadas na Tabela 6, junto com a constante de velocidade do processo de descoloração.

De maneira geral, observa-se que ambas as rotas de síntese levam à formação de materiais com elevada capacidade de adsorção. Adicionalmente, observa-se a inexistência de uma relação direta entre a capacidade de adsorção e a eficiência do processo fotocatalítico. Entretanto, observa-se que os materiais de melhor desempenho fotocatalítico foram obtidos pela rota A, com destaque para as amostras $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-1}$.

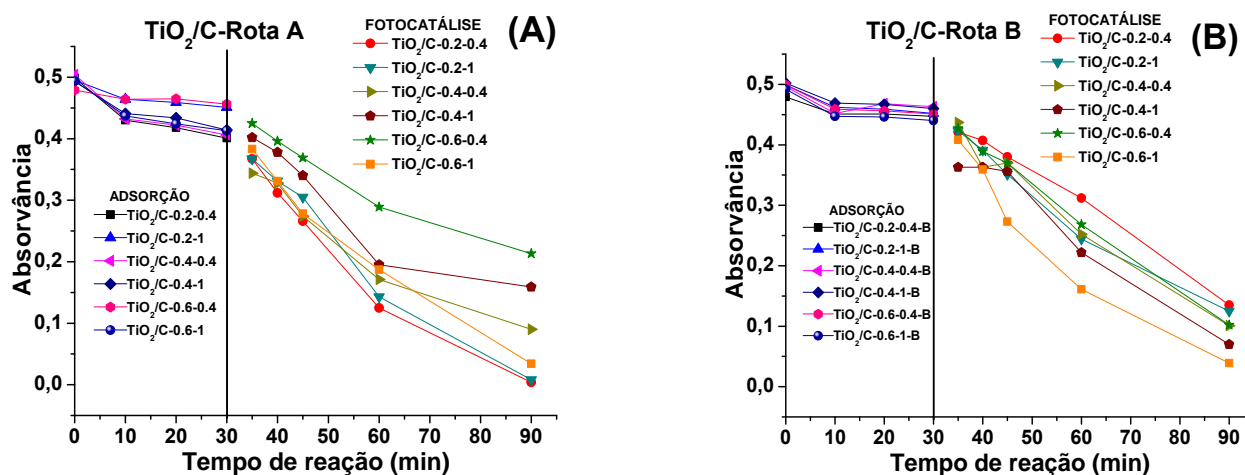


Figura 39: Adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes amostras $\text{TiO}_2\text{-C}$ -Rota A; (B) adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes amostras $\text{TiO}_2\text{-C}$ -Rota B.

Os piores resultados apresentados para as amostras preparadas pela rota A foram conseguidos através das amostras $\text{TiO}_2\text{-C-0.6-0.4}$ e $\text{TiO}_2\text{-C-0.4-1}$.

Como exemplo, a melhor amostra da rota B ($\text{TiO}_2\text{-C-0.6-1-B}$), obteve degradação após 60 minutos de fotocatalise de 92% com constante de velocidade observável ($k_a = 0,043 \text{ min}^{-1}$), enquanto que a melhor amostra da rota A ($\text{TiO}_2\text{-C-0.2-0.4}$) obteve degradação de 99% após o mesmo período de fotocatalise, com constante de velocidade observável ($k_a = 0,083 \text{ min}^{-1}$).

Tabela 6: Resultados de adsorção e degradação fotocatalítica do azul QR-19 a partir dos catalisadores $\text{TiO}_2\text{-C}$ e valores da constante de velocidade observável (k_a) para a reação assumida como sendo de primeira ordem.

Amostra	Adsorção (%)	Degradação fotocatalítica (%)		k_a (min ⁻¹)
		30 min	60 min	
ROTA A				
TiO ₂ /C-0.2-0.4	7,0	71,0	99,0	0,083
TiO ₂ /C-0.2-1	9,0	71,0	98,0	0,071
TiO ₂ /C-0.4-0.4	19,0	66,0	82,0	0,025
TiO ₂ /C-0.4-1	16,0	60,0	68,0	0,018
TiO ₂ /C-0.6-0.4	5,0	40,0	56,0	0,013
TiO ₂ /C-0.6-1	16,0	62,0	93,0	0,044

ROTA B				
TiO₂/C-0.2-0.4-B	7,0	35,0	72,0	0,021
TiO₂/C-0.2-1-B	9,0	51,0	75,0	0,023
TiO₂/C-0.4-0.4-B	7,0	49,0	80,0	0,026
TiO₂/C-0.4-1-B	8,0	56,0	86,0	0,031
TiO₂/C-0.6-0.4-B	10,0	46,0	80,0	0,026
TiO₂/C-0.6-1-B	11,0	67,0	92,0	0,043

A Tabela 7 mostra a relação entre a quantidade de carbono em todas as amostras **TiO₂/C** produzidas através da rota A e a eficiência na remoção do corante por adsorção, além de resultados obtidos para as amostras **TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4**, **TiO₂-0.6** e **P-25**.

Tabela 7: Comparativo entre os resultados de adsorção de corantes a partir de amostras formadas por nanopartículas de **TiO₂** e catalisadores **TiO₂/C** preparados pela rota A após 30 minutos.

Amostra	Quantidade de C (%)	Remoção do corante por Adsorção (%)
TiO₂/C-0.2-0.4	4,4	7
TiO₂/C-0.2-1	7,8	9
TiO₂/C-0.4-0.4	10,7	19
TiO₂/C-0.4-1	15,3	16
TiO₂/C-0.6-0.4	3,4	5
TiO₂/C-0.6-1	20,4	16
TiO₂-0.2	0,0	91
TiO₂-0.4	0,0	91
TiO₂-0.6	0,0	83
P25	0,0	4

Comparando-se os resultados de adsorção do corante QR-19, pelas amostras **TiO₂/C** obtidas pela a rota A, observa-se que as amostras com maior quantidades de carbono (**TiO₂/C-0.2-1** e **TiO₂/C-0.6-1**), apresentaram maior remoção do corante por adsorção após 30 minutos de ensaio no escuro, onde a coloração azul intensa desaparece significativamente em comparação com suas respectivas amostras feitas com menor proporção de polímero (**TiO₂/C-0.2-0.4** e **TiO₂/C-0.6-0.4**). Nas únicas amostras em que isso

não ocorreu (**TiO₂/C-0.4-0.4** e **TiO₂/C-0.4-1**) os resultados de adsorção foram os maiores entre todos os apresentados para amostras **TiO₂/C**. Outro fato importantíssimo a ser mencionado em relação as amostras **TiO₂/C** é o fato de que todas elas decantam na solução após término da reação com facilidade, fato que propicia facilidade de recuperação do catalisador para posteriores usos em sistemas de maior escala.

As amostras **TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6** possuem uma alta adsorção, provavelmente devido à alta área superficial e a presença de vários grupos funcionais superficiais. Estas amostras, entretanto, são difíceis de serem usadas em aplicações reais, uma vez que são de difícil separação da solução após o término do processo, em virtude do tamanho reduzido das partículas dispersas. A amostra comercial mais utilizada em processos de fotocatalise heterogênea (**TiO₂-P25**), apresentou o pior resultado de adsorção entre todas as amostras, além do problema comum às nanopartículas de **TiO₂** da dificuldade de separação da solução após uso e recuperação. Observa-se claramente outro fato importante: além das diferenças estruturais ilustradas anteriormente no item (4.1), existe também uma enorme diferença relacionada com a adsorção das nanopartículas de **TiO₂** sintetizadas (**TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4**, **TiO₂-0.6**) em relação a amostra comercial (**TiO₂-P25**).

Estas características irão influir significativamente nos catalisadores **TiO₂/C**.

Relacionando os dados obtidos anteriormente com as propriedades do carbono descritas na literatura, é esperado normalmente que a presença de carbono favoreça a atividade catalítica dos fotocatalisadores, basicamente em função de facilitar o contato entre o substrato e os sítios ativos do semiconductor.^[240, 244-246] Entretanto, grandes quantidades de carbono nem sempre significam melhoria na eficiência fotocatalítica, pois podem levar a uma redução da absorção de radiação UV por parte do semiconductor em virtude da alta quantidade de carbono, além de atrapalhar o acesso do substrato ao catalisador.

Os resultados apresentados até o momento indicam que as amostras **TiO₂/C** sintetizadas são diferentes entre si, com variação nas proporções entre as fases de **TiO₂** e as quantidades de carbono, produzindo então catalisadores modificados.

Todos os catalisadores de **TiO₂/C** são predominantemente compostos por **TiO₂** com a fase rutilo. O melhor fotocatalisador (**TiO₂/C-0.2-0.4**) compreende 96% de rutilo e 4% de anatase.

O desempenho fotocatalítico excelente desta amostra é perceptível, embora seja sabido que a fase rutilo não é considerada um fotocatalisador bom. Há várias explicações possíveis para este comportamento: i) a presença de carbono aumenta a adsorção do corante e as possibilidades de contato entre o corante e os fotocatalisadores. Uma das explicações para a pior eficiência da estrutura do rutilo, em comparação com a estrutura anatase, é que a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do rutilo não é favorá-

vel;^[148] ii) a presença de estruturas de carbono cria novas ligações superficiais Ti-O-C ou Ti-C que aumenta a degradação de corantes; iii) a presença de carbono inibe os processos de recombinação na estrutura rutilo e cria um novo caminho para o transporte dos portadores de carga; iv) a fase fotocatalítica destes fotocatalisadores é, de fato, as baixas frações de anatase que é detectável em todas as amostras (por exemplo, na amostra **TiO₂/C-0.2-0.4**, os 4% de anatase que permanece na amostra podem estar presentes na superfície das partículas de **TiO₂** em uma estrutura rutilo/anatase tipo core/shell); v) uma combinação de todos ou alguns dos pontos listados acima. Os resultados mostram claramente que a presença da fase carbonácea desempenha um papel importante no mecanismo da fotocatalise dessas amostras, gerando efeitos sinérgicos entre o **TiO₂** e o material carbonáceo.

Em razão da capacidade de adsorção estar relacionada com a quantidade de carbono (Tabela 7), podemos observar, de acordo com os antecedentes, que não existe uma relação linear entre o teor de carbono e a capacidade degradativa do sistema fotoquímico fundamentado no uso dos materiais em estudo. Observações deste tipo foram também realizadas por Yu e colaboradores^[247], em um estudo que objetivava a degradação fotocatalítica de acetona utilizando-se nanocompósitos formados entre **TiO₂** e nanotubos de carbono. De acordo com este trabalho, a presença de formas carbonáceas favorece a degradação fotocatalítica, na medida em que aumenta a capacidade de adsorção dos substratos nas proximidades das partículas de fotocatalisador. Entretanto, elevadas concentrações de formas carbonáceas diminuem a eficiência do processo, praticamente em função da competição entre **TiO₂** e o carbono pela absorção de fótons. A questão do problema é a obtenção de uma razão ótima entre as fases apresentadas pelo **TiO₂** e a quantidade de carbono. Finalmente, duas outras conclusões importantes podem ser extraídas dos dados de fotocatalise apresentados anteriormente: i) não há nenhuma correlação entre o desempenho dos materiais e as nanopartículas de **TiO₂** usadas como precursores (**TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** ou **TiO₂-0.6**), provavelmente porque todas as partículas crescem com a temperatura de tratamento para formação do **TiO₂/C**; ii) comparado com as nanopartículas de **TiO₂** (**TiO₂-0.2**, **TiO₂-0.4** e **TiO₂-0.6**) e com o **TiO₂** comercial, as amostras **TiO₂/C** não apresentam melhora significativa no comportamento fotocatalítico, entretanto, em se tratando de aplicações reais, as amostras de **TiO₂** não são viáveis, uma vez que são absolutamente difíceis de serem separadas da dispersão em virtude de seu tamanho reduzido e da formação de fase homogênea. Este problema não ocorre com as amostras **TiO₂/C**, uma vez que todas decantam espontaneamente assim que o processo de agitação é interrompido, o que significa um importante avanço tecnológico visando aplicação em efluentes reais.

4.4 Efeito da temperatura de tratamento térmico na composição e propriedades dos catalisadores

A partir dos dados de TGA apresentados anteriormente, verificou-se que acima de 450°C o PFA já havia se decomposto. Logo se imagina que a partir desta temperatura já tenha sido formado carbono a partir das amostras **TiO₂/PFA**, o que torna importante a avaliação de suas potencialidades como catalisador. Baseado nesta realidade, decidiu-se realizar o tratamento térmico da amostra **TiO₂/C-0.2-0.4** em diferentes temperaturas (400°C, 500°C, 600°C, 700°C e 900°C), visando a preparação de catalisadores com propriedades estruturais e catalíticas diferentes, novos catalisadores do tipo **TiO₂/C**. Para este estudo escolheu-se a amostra **TiO₂/C-0.2-0.4**, por ter sido a que demonstrou os melhores resultados fotocatalíticos (Tabela 4). À guisa de comparação, tratamentos similares foram realizados com a amostra **TiO₂-0.2** que não possui carbono.

A Figura 40 mostra os difratogramas de raios X de todas as amostras, e a Tabela 8 mostra as diferentes proporções entre as fases de **TiO₂** para as amostras produzidas. Para o **TiO₂**, observa-se em 400°C que a fase majoritária é anatase com 59%, mas com o aumento da temperatura esta fase vai gradualmente diminuindo, permanecendo em 600°C com 4,1%, e desaparecendo a partir de 700°C, onde somente a fase rutilo é observada. Em menor quantidade a fase bruquita aparece nestas amostras até 400°C, depois desaparece.

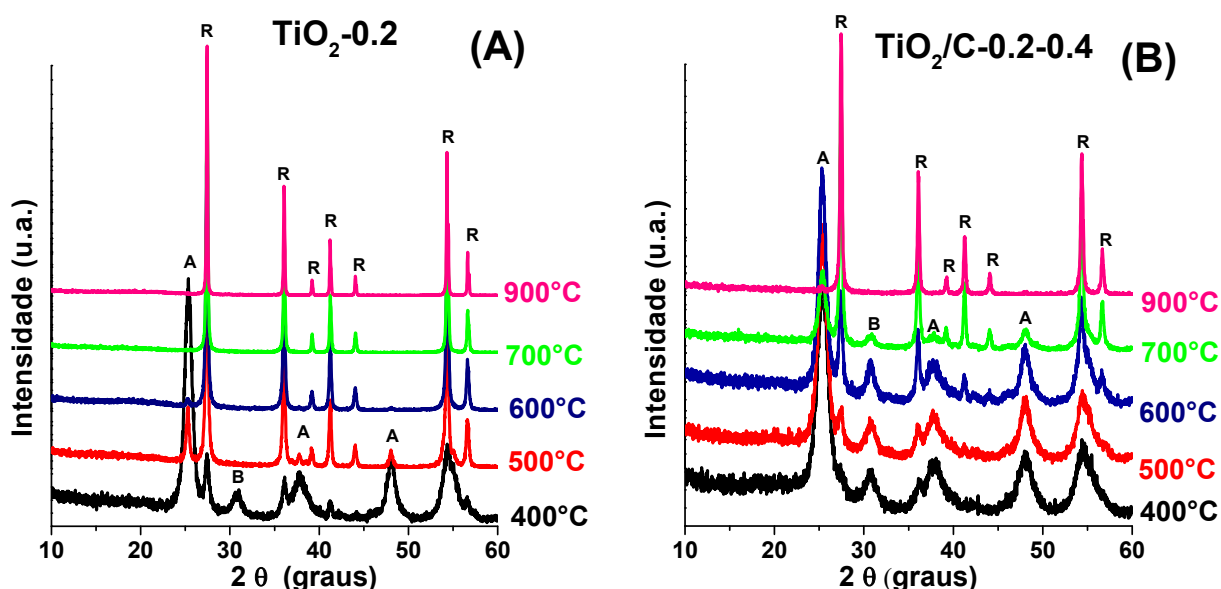


Figura 40: Difratogramas de raios X das amostras **TiO₂-0.2**: (A) e **TiO₂/C-0.2-0.4** (B) aquecidas sob atmosfera inerte a diferentes temperaturas.

Tabela 8: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) nas amostras obtidas pelo tratamento térmico do **TiO₂-0.2** e **TiO₂/C-0.2-0.4**, calculados por difratometria de raios X.

Amostra	Fases TiO ₂ (%)		
	A	B	R
TiO₂-0.2-400	59,0	33,9	7,1
TiO₂-0.2-500	19,5	-	80,5
TiO₂-0.2-600	4,1	-	95,9
TiO₂-0.2-700	-	-	100,0
TiO₂-0.2-900	-	-	100,0
TiO₂/C-0.2-400	71,9	26,4	1,7
TiO₂/C-0.2-500	45,7	51,6	2,7
TiO₂/C-0.2-600	44,5	46,7	8,8
TiO₂/C-0.2-700	24,5	48,6	26,9
TiO₂/C-0.2-900	4,0	-	96,0

Na amostra **TiO₂/C-0.2-0.4-400** a 400°C a fase majoritária também é a anatase com 71,9%, mas com o aumento da temperatura a rutilização ocorre de forma bem mais gradual que o observado para a amostra **TiO₂-0.2**.

Na temperatura de 600°C ainda há a permanência de 45% de anatase, contra 4% no **TiO₂** puro. Estes dados indicam claramente que a presença do polímero (e/ou carbono resultante da sua degradação) influencia diretamente a rutilização, mantendo a fase anatase estável em altas temperaturas.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman, como pode ser observado na Figura 41. Para ambos os conjuntos de amostras, as transições da fase anatase e bruquita para rutilo, nas diferentes temperaturas, foram detectadas corroborando os dados obtidos por DRX.

Informações importantes foram obtidas por Raman relacionadas com o deslocamento das bandas da fase rutilo para maiores números de onda nas amostras **TiO₂/C**, quando comparadas com as similares **TiO₂** (Figura 41A e Figura 41B)). Por exemplo, a 900°C as bandas E_g, A_{1g} e B_{2g} do **TiO₂** ocorrem em 444, 607 e 827 cm⁻¹, respectivamente, enquanto que no **TiO₂/C** estas bandas estão em 447, 609 e 837 cm⁻¹. Orendorz e colaboradores observaram deslocamento das bandas para números de onda maiores, similares aos resultados obtidos neste trabalho, e justificam esta mudança ao aumento do tamanho de cristalito da fase rutilo^[248, 249].

Na Figura 41C foi possível observar nos espectros das amostras resultantes do

tratamento térmico da amostra **TiO₂/C-0.2-0.4** que todas as amostras apresentam as bandas D e G atribuídas ao carbono em 1346 e 1602 cm⁻¹, respectivamente. Estes espectros comprovam a formação do carbono já a partir do tratamento térmico a 400°C.

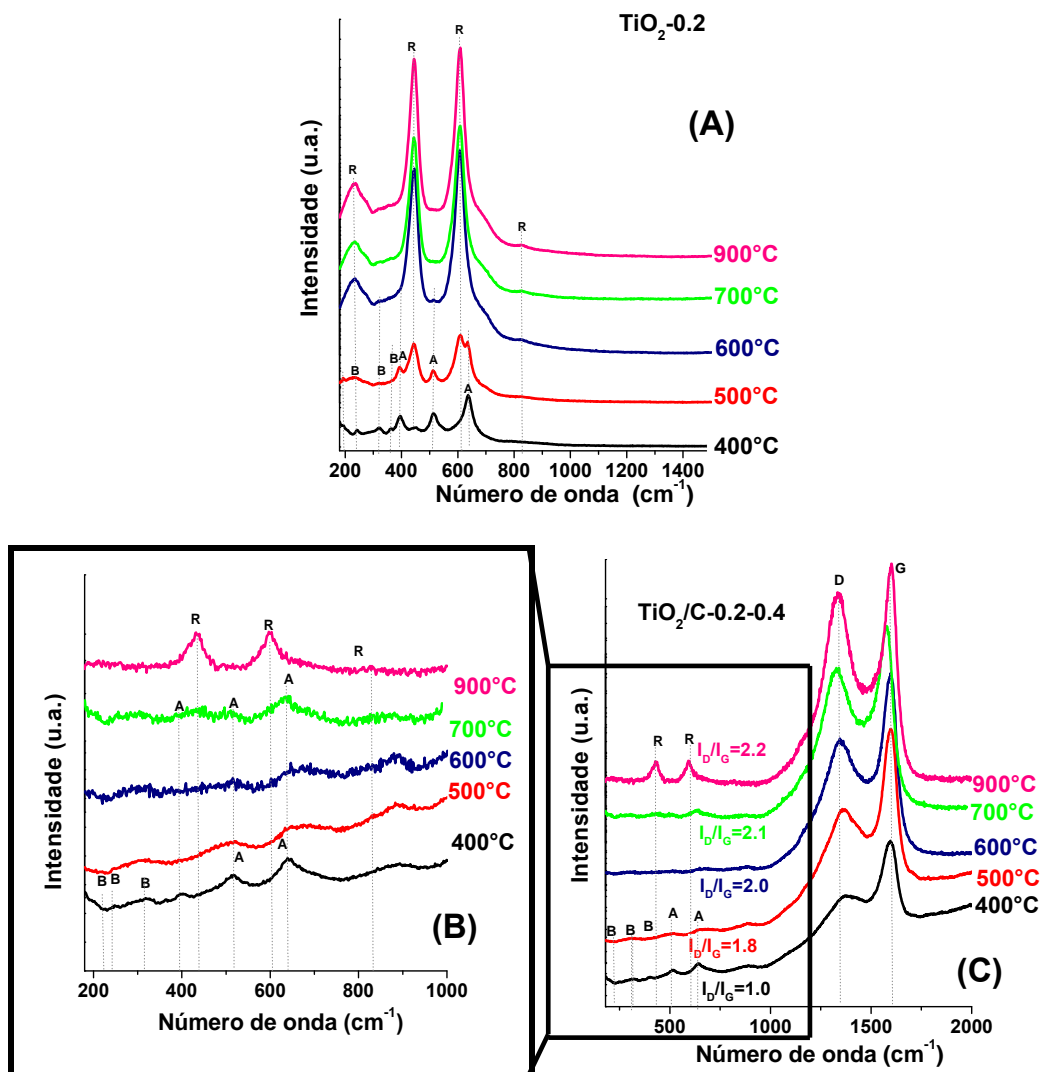


Figura 41: Espectros Raman de conjuntos, **TiO₂-0.2** e **TiO₂/C-0.2-0.4** após tratamento térmico. (A) **TiO₂-0.2**; (B) **TiO₂/C-0.2-0.4** em maior detalhamento (C) **TiO₂/C-0.2-0.4**. A = Anatase; B = Bruquita e R = Rutilo.

A intensidade relativa das bandas D e G (I_D/I_G) foi utilizada como uma ferramenta na caracterização dos materiais à base de carbono presentes nos nanocompósitos. Quando se utiliza laser de 514,5 nm é possível correlacionar a relação I_D/I_G com o tamanho dos cristalitos ao longo do plano basal (L_a), através da equação^[250]

$$L_a = 44 \cdot (I_D/I_G)^{-1} \quad (15)$$

Na Tabela 9 é demonstrado que o tamanho do cristalito do carbono diminui conforme aumenta a temperatura de pirólise.

Tabela 9: Dados obtidos por espectroscopia Raman para as amostras **TiO₂/C-0.2-0.4**.

Tamanho de cristalito de Carbono no plano basal (La) ± 0,1nm	44,0	24,0	22,0	21,0	20,0
Temperatura de pirólise dos nanocompósitos TiO ₂ /C-0.2-0.4	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	900 °C

Na Figura 42 e na Tabela 10 são apresentados todos os resultados de adsorção e degradação obtidos para todas as amostras **TiO₂-0.2** e **TiO₂/C-0.2-0.4**.

Dentre as amostras **TiO₂-0.2**, a aquecida a 400°C (**TiO₂-0.2-400**) apresentou o melhor resultado de degradação fotocatalítica do corante modelo (85,5%), além da melhor adsorção em menor intervalo de tempo. Já para as amostras **TiO₂/C**, o melhor resultado foi conseguido para a amostra aquecida a 900°C denominada **TiO₂/C-0.2-900** ou **TiO₂/C-0.2-0.4** com (88,2%) de descoloração. Estes resultados são bastante interessantes, uma vez que a amostra **TiO₂/C-0.2-900** é composta basicamente de rutilo (~4% de anatase), indicando que, em presença de carbono, esta fase é cataliticamente ativa.

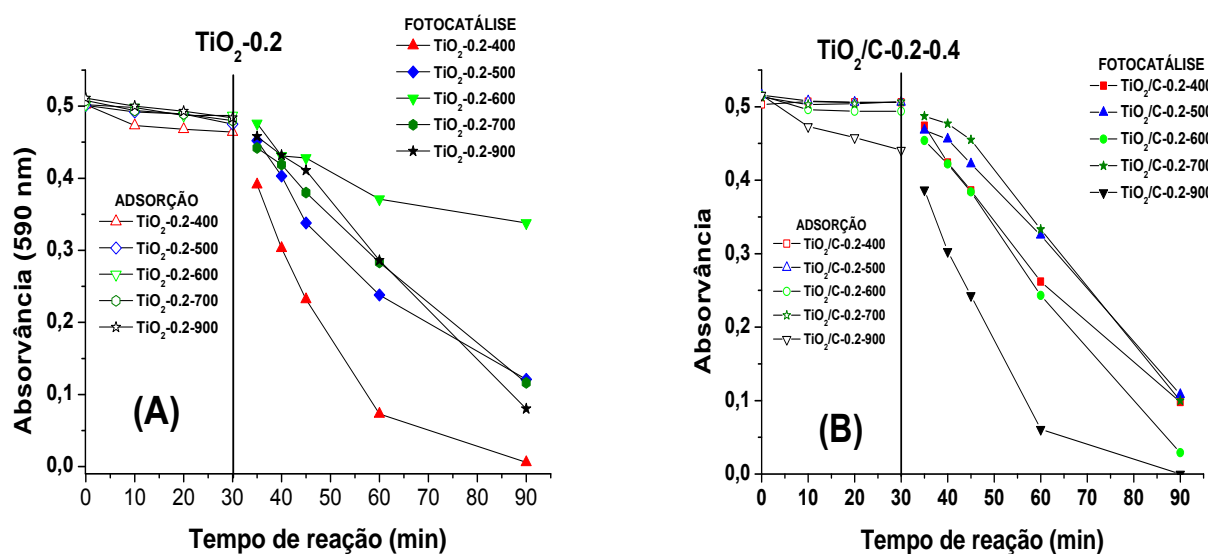


Figura 42: (A) Adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes temperaturas para as amostras **TiO₂-0.2**; (B) adsorção e degradação do corante azul QR-19 em diferentes temperaturas para as amostras **TiO₂/C-0.2-0.4**.

Podemos observar uma relação linear entre a quantidade de adsorção do corante azul QR-19 pelo catalisador e a capacidade degradativa do sistema fotoquímico, fundamentado no uso dos materiais preparados. As amostras com maior adsorção são as que apresentam maior eficiência fotocatalítica. Isso demonstra que a presença do carbo-

no é de fundamental importância neste processo, apresentando um significativo retardamento na mudança das fases anatase e broquita para rutilo, fato que acaba influenciando no crescimento e estabilidade das fases, além de apresentar efeito sinérgico em presença de TiO_2 frente a adsorção e degradação do corante referência azul QR-19.

Tabela 10: Resultados de adsorção e de degradação fotocatalítica do azul QR-19 a partir das amostras obtidas pelo tratamento térmico do $\text{TiO}_2\text{-0.2}$ e $\text{TiO}_2/\text{C-0.2-0.4}$.

Amostra	Remoção de corante por adsorção (%)	Degradação Fotocatalítica (%)		k_a (min^{-1})
		30 min	60 min	
$\text{TiO}_2\text{-0.2-400}$	7,6	85,5	98,8	0,077
$\text{TiO}_2\text{-0.2-500}$	2,4	52,5	75,8	0,024
$\text{TiO}_2\text{-0.2-600}$	3,2	26,1	32,4	0,006
$\text{TiO}_2\text{-0.2-700}$	5,5	44,3	77,2	0,025
$\text{TiO}_2\text{-0.2-900}$	3,5	44,0	84,3	0,032
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-400}$	0,0	47,9	80,5	0,029
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-500}$	1,8	37,0	79,1	0,027
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-600}$	3,7	52,8	94,4	0,051
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-700}$	1,1	34,9	80,3	0,029
$\text{TiO}_2/\text{C-0.2-900}$	14,5	88,2	99,9	0,083

4.5 Planejamento Fatorial

Os resultados precedentes permitiram verificar a melhor rota de síntese (rota A), assim como condições experimentais médias para a obtenção de catalisadores com elevada capacidade de degradação fotocatalítica. Para complementar este estudo, sistemas de planejamento fatorial de experimentos foram utilizados, principalmente objetivando-se uma avaliação multivariada das variáveis operacionais de relevância na produção de nanopartículas de TiO_2 e nanocompósitos TiO_2/C .

Primeiramente, o efeito das variáveis: temperatura de síntese das nanopartículas (ou nanocompósitos TiO_2/PFA), proporção Ti:FA, concentração do ácido e temperatura de pirólise na capacidade degradativa dos nanocompósitos TiO_2/C , foi avaliada, utilizando-se um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata. A resposta processada corresponde à porcentagem de degrada-

ção do corante azul QR-19, em um tempo de reação de 30 minutos. Este procedimento tem sido extensivamente usado em outros trabalhos, principalmente devido ao baixo número de experimentos envolvidos na otimização e controle de parâmetros.^[218] Neste caso, variáveis e níveis foram cuidadosamente escolhidos, levando-se em conta o conhecimento prévio sobre o sistema estudado. As 11 amostras geradas pelo planejamento fatorial estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11: Planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}) para otimização do processo fotocatalítico utilizando-se nanocompósitos **TiO₂/C**. (Corante azul QR-19, 250 mL; 50 mg L⁻¹; O₂, 50 mL min⁻¹; tempo de reação de 30 minutos).

Variáveis	Níveis				
	-	0	+		
1=Temperatura de Síntese (Ts) (°C)	40	60	80		
2=Proporção Ti:FA (P)	1:0,2	1:0,4	1:0,6		
3=[H ⁺] (mol L ⁻¹) ([H ⁺])	0,1	0,25	0,4		
4=Temperatura de Pirólise (Tp) (°C)	600	750	900		
Experimento	1(Ts)	2(P)	3([H ⁺])	4=1x2x3(Tp)	QR-19 Degradação (%) TiO ₂ /C
TiO ₂ /C-0.1-0.2-40-600	-	-	-	-	52,9
TiO ₂ /C-0.1-0.2-80-900	+	-	-	+	73,7
TiO ₂ /C-0.1-0.6-40-900	-	+	-	+	74,2
TiO ₂ /C-0.1-0.6-80-600	+	+	-	-	61,9
TiO ₂ /C-0.4-0.2-40-900	-	-	+	+	82,3
TiO ₂ /C-0.4-0.2-80-600	+	-	+	-	54,2
TiO ₂ /C-0.4-0.6-40-600	-	+	+	-	49,7
TiO ₂ /C-0.4-0.6-80-900	+	+	+	+	76,3
TiO ₂ /C-0.25-0.4-60-750	0	0	0	0	73,7
TiO ₂ /C-0.25-0.4-60-750	0	0	0	0	70,5 73,8 +/- 3,4
TiO ₂ /C-0.25-0.4-60-750	0	0	0	0	77,2

Efeitos principais:

Ts: 1,7 ± 3,4; P: -0,3 ± 3,4; [H⁺]: -0,1 ± 3,4; **Tp: 21,9 ± 3,4**

Efeitos de segunda ordem

Ts x P: 5,4 ± 3,4; Ts x [H⁺]: -2,4 ± 3,4; **Ts x Tp: -5,0 ± 3,4**; P x [H⁺]: -5,0 ± 3,4; P x Tp: -2,5 ± 3,4; [H⁺] x Tp: 5,4 ± 3,4

Efeitos de terceira ordem

Tp x P x [H⁺]: 21,9 ± 3,4; Tp x P x Tp: -0,1 ± 3,4; Ts x [H⁺] x Tp: -0,3 ± 3,4; P x [H⁺] x Tp: 1,7 ± 3,4.

O critério utilizado para a nomenclatura deste grupo de amostras foi baseado no exemplo a seguir apresentado para a amostra **TiO₂/C-0.1-0.2-40-600**. Esta amostra foi sintetizada a 40°C com uma concentração de ácido de 0,1 mol L⁻¹, com uma proporção (Ti:FA) de 1:0,2 sendo pirolisada a 600°C. Da mesma forma foi feita a nomenclatura das demais amostras utilizadas neste estudo.

Os efeitos (Tabela 11) foram calculados de acordo com procedimento descrito por Box et al. [251] e comparados com os desvios observados na análise do ponto central em triplicata (3,4%). Com isso foi possível deduzir que as variáveis: temperatura de síntese, proporção Ti:FA e concentração de ácido não exercem nenhum efeito significativo na resposta monitorada, uma vez que os valores de efeito principal são menores que o desvio padrão experimental (3,4%), avaliado no ensaio em triplicata.

Diferentemente, a temperatura de pirólise apresenta efeito positivo de elevada significância (aproximadamente 22 pontos percentuais), o que indica favorecimento do processo de degradação fotocatalítica com o uso de catalisadores pirolisados em maior temperatura.

Em uma primeira análise, o efeito de terceira ordem envolvendo as variáveis: temperatura de síntese (1), proporção Ti:FA (2) e concentração de ácido (3) parece significativo (21,9 pontos percentuais). Entretanto é necessário considerar que em planejamentos fatoriais fracionários que envolvem uma relação geradora do tipo (I = 1234), o efeito de terceira ordem (123) se confunde com o efeito principal da variável (4). Lembrando que a resolução para este tipo de planejamento é de ordem IV. Dessa forma, o efeito de terceira ordem deve ser desconsiderado.

Por motivos similares, os efeitos de segunda ordem 1x4 e 2x3 sofrem confundimento. Entretanto, o fato das variáveis 2 e 3 não apresentarem efeito principal significativo, sugere que o referido efeito de segunda ordem seja uma função das variáveis 1 e 4. Para estudar esta interação, o planejamento preliminar (2⁴⁻¹) foi transformado em um planejamento 2², o que permite que cada ensaio seja representado por uma duplicata.

Os resultados apresentados na Figura 43 confirmam a existência de um efeito de segunda ordem, uma vez que o aumento da temperatura de síntese melhora a atividade catalítica dos nanocompósitos produzidos em baixa temperatura de pirólise (+7 pontos percentuais), ao mesmo tempo em que diminui a eficiência dos materiais preparados em elevada temperatura de pirólise (-3 pontos percentuais).

De acordo com estas observações, a temperatura de síntese se torna pouco significativa, desde que a pirólise seja realizada a elevadas temperaturas. Este fato fica muito bem ilustrado na Tabela 11 pelos maiores valores de constante de degradação apresentado pelos experimentos de síntese das amostras (**TiO₂/C-0.1-0.2-80-900** (73,7%), **TiO₂/C-0.1-0.6-40-900** (74,2%), **TiO₂/C-0.4-0.2-40-900** (82,3%) e **TiO₂/C-0.4-0.6-80-900** (76,3%)), todos correspondendo à temperatura de pirólise de 900°C.

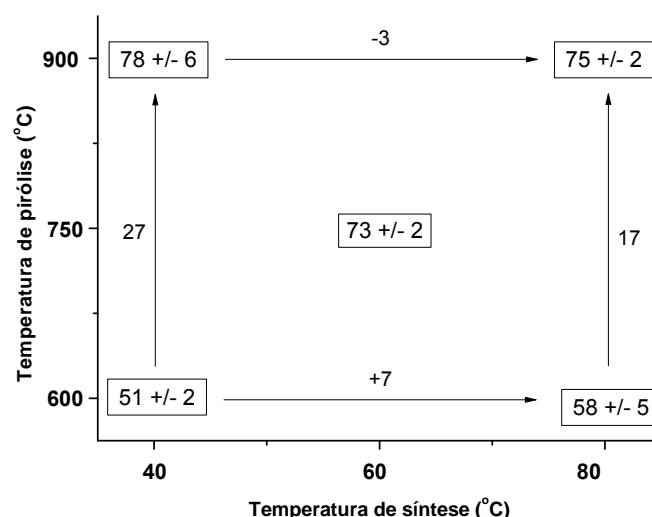


Figura 43: Resultados mostrando a maior eficiência catalítica dos catalisadores produzidos em maior temperatura de pirólise e menor temperatura de síntese (interdependência Ts xTp).

Na Tabela 12 estão sumarizadas outras informações estruturais relevantes sobre os nanocompósitos **TiO₂/C**, bem como dados obtidos após ensaios de adsorção das amostras **TiO₂/C** preparadas para o planejamento fatorial fracionário.

Tabela 12: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X e resultados de adsorção para o azul QR-19 em 590 nm após 30 minutos no escuro a partir das amostras de **TiO₂/C** preparadas para o planejamento fatorial fracionário (2^{4-1}).

Amostra	Fases TiO ₂ (%)			Remoção do corante por adsorção (%)
	A	B	R	
TiO ₂ /C-0.1-0.2-40-600	68,4	26,1	5,5	0,6
TiO ₂ /C-0.1-0.2-80-900	4,4	11,3	84,3	18,1
TiO ₂ /C-0.1-0.6-40-900	7,9	-	92,1	9,9
TiO ₂ /C-0.1-0.6-80-600	72,7	26,1	1,2	5,0
TiO ₂ /C-0.4-0.2-40-900	13,7	51,3	34,9	18,5
TiO ₂ /C-0.4-0.2-80-600	62,8	35,7	1,5	5,8
TiO ₂ /C-0.4-0.6-40-600	45,0	13,2	41,8	2,0
TiO ₂ /C-0.4-0.6-80-900	0,4	-	99,6	22,4
TiO ₂ /C-0.25-0.4-60-750	26,1	6,3	67,6	12,5
TiO ₂ /C-0.25-0.4-60-750	8,9	4,7	86,4	7,6
TiO ₂ /C-0.25-0.4-60-750	13,8	3,1	83,1	15,4

Para entendimento da nomenclatura adotada para estas amostras, usaremos como exemplo a amostra **TiO₂/C-0.1-0.2-40-600**. Ela foi sintetizada com uma concentração de ácido de 0,1 mol L⁻¹, proporção (Ti:FA) de 1:0,2 a 40°C e temperatura de pirólise à 600°C.

Observando a Tabela 10, a Tabela 11 e a Tabela 12 fica bem claro que as melhores amostras foram produzidas através de pirólise a 900°C. Amostras que demonstraram melhores resultados de adsorção também apresentaram os melhores resultados de degradação fotocatalítica frente ao corante azul QR-19, isso sugere existência de um efeito sinérgico apresentado pelo carbono em presença de **TiO₂** para estas amostras.

Através da Tabela 12 é possível constatar que a melhor amostra possui estrutura composta majoritariamente pela fase rutilo com traços de anatase em presença de carbono. O desempenho fotocatalítico excelente desta amostra é perceptível, embora seja sabido que a fase rutilo não é considerada um fotocatalisador bom. Há várias explicações possíveis para este comportamento: i) a presença de carbono aumenta a adsorção do corante e as possibilidades de contato entre o corante e os fotocatalisadores. Uma das explicações para a pior eficiência da estrutura do rutilo, em comparação com a estrutura anatase, é que a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do rutilo não é favorável;^[148] ii) a presença de estruturas de carbono cria novas ligações superficiais Ti-O-C ou Ti-C que aumenta a degradação de corantes; iii) a presença de carbono inibe os processos de recombinação na estrutura rutilo e cria um novo caminho para o transporte dos portadores de carga; iv) a fase fotocatalítica destes fotocatalisadores é, de fato, as baixas frações de anatase que é detectável em todas as amostras (por exemplo, na amostra **TiO₂/C-0.4-0.6-80-900**, os 0,4% de anatase que permanece na amostra podem estar presentes na superfície das partículas de **TiO₂** em uma estrutura rutilo/anatase tipo core/shell); v) uma combinação de todos ou alguns dos pontos listados acima. Os resultados mostram claramente que a presença da fase carbonácea desempenha um papel importante no mecanismo da fotocatalise dessas amostras, gerando efeitos sinérgicos entre o TiO₂ e o material carbonáceo.

A Figura 44 mostra o efeito da temperatura de pirólise para as amostras obtidas para o planejamento fatorial fracionário (2⁴⁻¹) durante a degradação do corante azul QR-19. Observa-se que as amostras com maior destaque na degradação fotocatalítica, demonstram excelentes resultados de adsorção, fato que permite a aproximação do substrato a ser degradado na superfície do catalisador.

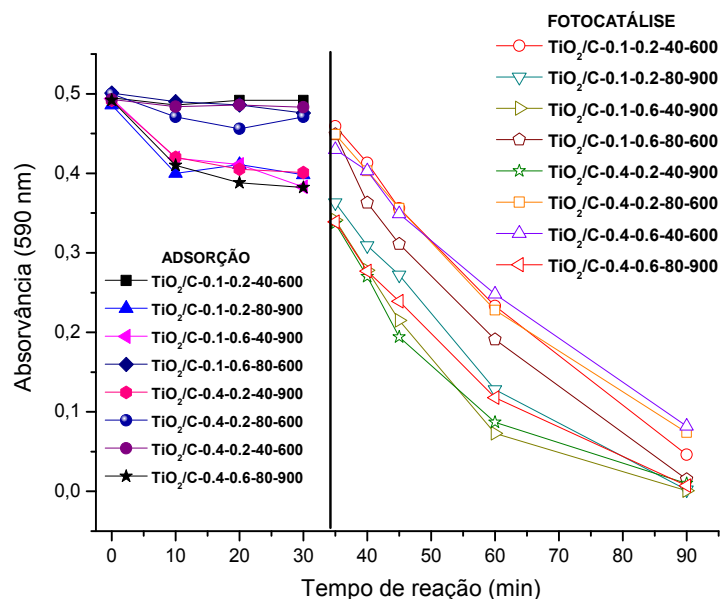


Figura 44: Efeito da temperatura de pirólise na adsorção e degradação do corante nas amostras TiO_2/C .

Planejamento similar foi realizado com amostras de TiO_2 sem polímero. Através de um planejamento fatorial 2^3 , foi avaliado a influência da temperatura de síntese, concentração de ácido e temperatura de aquecimento na eficiência de adsorção e degradação fotocatalítica do corante referência azul QR-19.

Na Tabela 13 estão sumarizadas informações relevantes sobre as amostras obtidas. A resposta processada corresponde à porcentagem de degradação do azul QR-19 em um tempo de reação de 30 minutos. Os efeitos calculados foram comparados com os desvios observados na análise do ponto central em triplicata. Com isso foi possível deduzir que as variáveis: temperatura de síntese e concentração de ácido, não exercem nenhum efeito significativo na resposta monitorada, uma vez que os valores de efeito principal são bem próximos ao desvio padrão experimental (3,0%), avaliado no ensaio em triplicata.

A temperatura de tratamento térmico, entretanto, apresenta efeito negativo de elevada significância (aproximadamente 25 pontos percentuais), o que indica desfavorecimento do processo de degradação fotocatalítica em elevadas temperaturas de pirólise.

Em uma primeira análise, o efeito de segunda ordem envolvendo as variáveis: temperatura de síntese (1) e temperatura de pirólise (2) não é significativo em virtude de o efeito principal estar bem próximo ao desvio padrão experimental (3,0%), já o efeito de segunda ordem envolvendo as variáveis: temperatura de síntese (1) e concentração de ácido (3) não é significativo em virtude de envolver a variável temperatura de síntese já considerada sem significância.

Tabela 13: Planejamento fatorial (2^3) para otimização do processo fotocatalítico utilizando-se nanocompósitos **TiO₂**. (Corante azul QR-19, 250 mL; 50 mg L⁻¹; O₂, 50 mL min⁻¹; tempo de reação de 30 minutos).

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
1=Temperatura de Síntese (Ts) (°C)	40	60	80
2=Temperatura de Pirólise (Tp) (°C)	600	750	900
3= [H ⁺] (mol L ⁻¹)	0,1	0,25	0,4

Experimento	1(Ts)	2(Tp)	3([H ⁺])	QR-19 Degradação (%)	
				TiO ₂	
TiO₂-0.1-40-600	-	-	-	51,0	
TiO₂-0.1-80-600	+	-	-	54,5	
TiO₂-0.1-40-900	-	+	-	14,9	
TiO₂-0.1-80-900	+	+	-	20,8	
TiO₂-0.4-40-600	-	-	+	45,6	
TiO₂-0.4-80-600	+	-	+	48,8	
TiO₂-0.4-40-900	-	+	+	38,1	
TiO₂-0.4-80-900	+	+	+	27,4	
TiO₂-0.25-60-750	0	0	0	31,0	
TiO₂-0.25-60-750	0	0	0	31,1	32,8 ± 3,0
TiO₂-0.25-60-750	0	0	0	36,3	

Efeitos principais:

Ts, 0,5 ± 3,0 ; [H⁺], 4,7 ± 3,0 ; **Tp, -24,7 ± 3,0;**

Efeitos de segunda ordem:

Ts x [H⁺], -4,2 ± 3,0; Ts x Tp, -2,9 ± 3,0; **[H⁺] x Tp, 10,2 ± 3,0;**

Efeitos de terceira ordem:

Ts x [H⁺] x Tp, -4,1 ± 3,0.

Entretanto, o fato da variável (2) apresentar um efeito significativo e a (3) não, juntamente com o efeito de segunda ordem entre elas (10,2%) sugere um melhor estudo de interação. Para estudar esta interação, o planejamento preliminar (2^3) foi transformado em um planejamento 2^2 , o que permite que cada ensaio seja representado por uma duplicata.

Os resultados mostrados na Figura 45 confirmam a maior eficiência catalítica dos fotocatalisadores produzidos em menor concentração de ácido com dependência da temperatura de pirólise. Isto é, o aumento da concentração do ácido piora a atividade catalíti-

ca dos fotocatalisadores produzidos em baixa temperatura de pirólise. Entretanto, para maiores temperaturas de pirólise o aumento da concentração do ácido provoca melhoras na eficiência fotocatalítica.

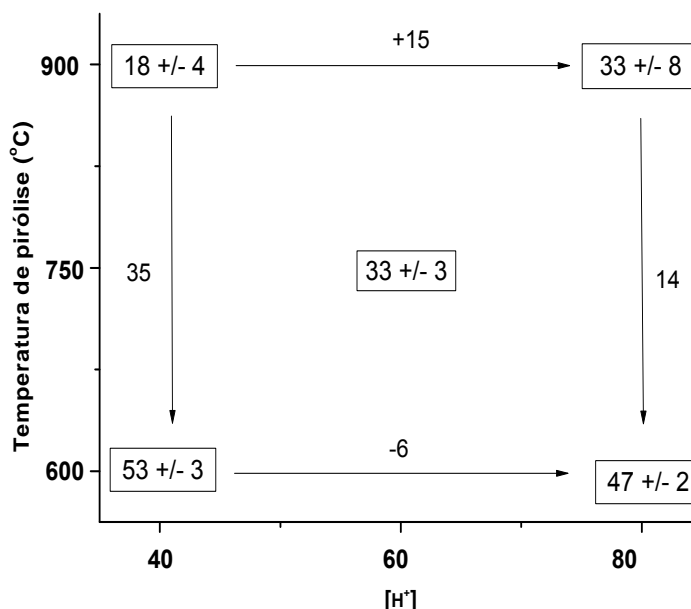


Figura 45: Resultados mostrando a menor eficiência catalítica dos catalisadores produzidos em maior temperatura de pirólise e menor concentração de ácido (interdependência $T_s \times [H^+]$).

De acordo com a Tabela 14, dos 11 experimentos realizados 7 formam **TiO₂** com 100% de fase rutilo, e não há formação em nenhum dos experimentos de bruquita. No planejamento anterior, com a formação de nanocompósitos **TiO₂/C**, dos 11 experimentos realizados, nenhum forma 100% de fase rutilo, e em 9 dos 11 experimentos há a coexistência das 3 fases cristalinas. Para entendimento da nomenclatura adotada para estas amostras, usaremos como exemplo a amostra **TiO₂-0.1-40-600**. Ela foi sintetizada a 40°C com uma concentração de ácido de 0,1 mol.L⁻¹ e temperatura de pirólise à 600°C.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 12 e na Tabela 14 fica evidenciado que o tratamento térmico do **TiO₂** sem a presença de carbono, produz amostras que apresentam os piores resultados de adsorção e degradação, o que caracterizam comportamento contrário ao observado para os catalisadores **TiO₂/C**. Comprova-se que há um efeito sinérgico entre o carbono e as nanopartículas de **TiO₂** em altas temperaturas para esta nova rota de síntese de nanocompósitos, que confere melhores propriedades fotocatalíticas e de adsorção para estas amostras sintetizadas com menores concentrações de ácido e pirolisadas em altas temperaturas.

Tabela 14: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X e resultados de adsorção para o azul QR-19 em 590 nm após 30 minutos no escuro a partir das amostras de TiO_2 preparadas para o planejamento fatorial (2^3).

Amostra	Fases TiO_2 (%)		Remoção do corante por adsorção (%)
	A	R	
TiO₂-0.1-40-600	6,9	93,1	-0,4
TiO₂-0.1-80-600	5,9	94,1	1,5
TiO₂-0.1-40-900	-	100,0	0,2
TiO₂-0.1-80-900	-	100,0	0,7
TiO₂-0.4-40-600	5,6	94,4	1,7
TiO₂-0.4-80-600	6,3	93,7	1,8
TiO₂-0.4-40-900	-	100,0	1,8
TiO₂-0.4-80-900	-	100,0	1,0
TiO₂-0.25-60-750	-	100,0	2,0
TiO₂-0.25-60-750	-	100,0	2,0
TiO₂-0.25-60-750	-	100,0	2,0

4.6 Efeito da quantidade de polímero na composição e propriedades dos catalisadores

Como relatado anteriormente, em diversas amostras com uma maior quantidade de polímero adicionada, foi observado a manutenção da fase cristalina anatase, mesmo após pirólise em altas temperaturas, característica pouco convencional para o TiO_2 . Para confirmar que este efeito se deve à presença do polímero (ou do carbono residual), foram preparadas, diferentes amostras TiO_2/PFA , com quantidades crescentes de polímero (proporções Ti:FA de 1:0,2 , 1:0,4, 1:0,6, 1:1, 1:2 e 1:3). As amostras foram pirolisadas, e os difratogramas das amostras resultantes estão presentes na Figura 46.

A amostra com maior quantidade de polímero foi a amostra que estabilizou com maior eficiência a anatase, mesmo após pirólise a 900°C, ao contrário a amostra com menor quantidade de polímero, foi a amostra que menos apresentou a fase cristalina anatase. Neste caso houve uma relação crescente entre a quantidade de polímero e anatase.

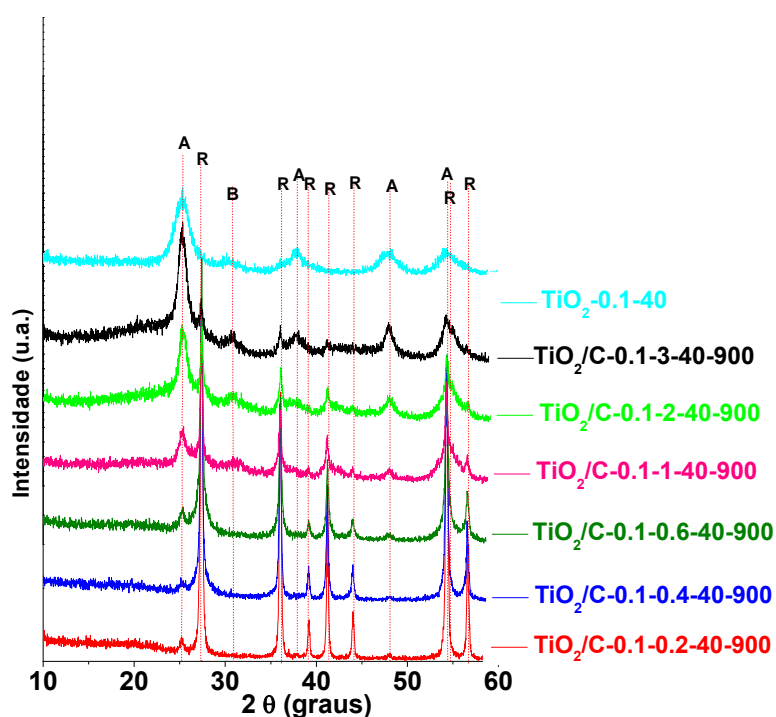


Figura 46: Difratogramas das amostras preparadas com diferentes proporções Ti:FA: (1:0,2), (1:0,4), (1:0,6), (1:1), (1:2), (1:3).

Observa-se claramente por DRX que nas amostras com grandes quantidades de polímero a estrutura anatase apresenta picos bastante alargados, indicando partículas com diâmetros pequenos. As proporções entre as três fases em cada amostra estão representadas na Tabela 15.

Tabela 15: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X para a amostra **TiO₂-0.1-40** e demais amostras **TiO₂/C-0.1-900**.

Amostra	Fases TiO ₂ (%)		
	A	B	R
TiO₂-0.1-40	94,4	-	9,6
TiO₂/C-0.1-3-40-900	89,2	2,8	8,0
TiO₂/C-0.1-2-40-900	76,8	3,6	19,6
TiO₂/C-0.1-1-40-900	45,0	11,6	43,4
TiO₂/C-0.1-0.6-40-900	5,9	-	94,1
TiO₂/C-0.1-0.4-40-900	4,0	-	96,0
TiO₂/C-0.1-0.2-40-900	3,9	-	96,1

Na Tabela 16 estão sumarizadas os resultados de fotodegradação do azul QR-19 obtidos com os nanocompósitos **TiO₂/C**, com diferentes proporções de polímero. Em 30

minutos de fotocatalise a amostra **TiO₂/C** que apresentou maior desempenho fotocatalítico foi a amostra **TiO₂/C-0.1-6-40-900**. Após 60 minutos de reação a amostra que apresentou maior desempenho fotocatalítico foi a amostra **TiO₂/C-0.1-3-40-900**. Não é observado uma relação direta entre a adsorção das amostras TiO₂/C e a eficiência fotocatalítica neste estudo. A amostra **TiO₂/C-0.1-40** que deu origem as demais amostras, possui uma alta adsorção e conseqüente alta eficiência fotocatalítica, mas é difícil sua separação do meio reacional. Pelo contrário, as amostras com maior quantidade de carbono decantam com facilidade após término da cinética da reação.

É nítido que as amostras **TiO₂/C** com menores quantidades de polímero são as que possuem maior adsorção, com valores acima de 10% e ótimos resultados de degradação fotocatalítica (acima de 90%).

Observa-se que após tratamento térmico a 900°C e formação da fase majoritária rutilo nas amostras de menor proporção Ti:FA **TiO₂/C-0.1-0.2-40-900**, **TiO₂/C-0.1-0.4-40-900**, e **TiO₂/C-0.1-0.6-40-900** que ocorre efeito sinérgico entre o carbono e a fase rutilo tendo em vista os excelentes resultados de degradação (acima de 90%) obtidos após 60 minutos de reação.

Tabela 16: Resultados de adsorção e de degradação fotocatalítica do azul QR-19 a partir das amostras obtidas pelo tratamento térmico do **TiO₂-0.1-40** produzindo amostras **TiO₂/C-0.1-900**.

Amostra	Remoção de corante por adsorção (%)	Degradação Fotocatalítica (%)		<i>k_a</i> (min ⁻¹)
		30 min	60 min	
TiO₂-0.1-40	94,3	99,0	99,0	0,02
TiO₂/C-0.1-3-40-900	5,0	71,7	99,6	0,1
TiO₂/C-0.1-2-40-900	3,3	37,3	70,3	0,021
TiO₂/C-0.1-1-40-900	7,5	75,4	99,4	0,091
TiO₂/C-0.1-0.6-40-900	10	74,2	98,6	0,074
TiO₂/C-0.1-0.4-40-900	17,0	66,3	90,2	0,038
TiO₂/C-0.1-0.2-40-900	14,7	63,3	97,8	0,066

4.7 Tratamento fotocatalítico com radiação solar

Em função dos resultados promissores obtidos nos estudos com reator fotoquímico de bancada com radiação artificial, e visando simplificar o sistema de tratamento em

estudo, ensaios de degradação fotocatalítica foram conduzidos na presença de radiação solar, utilizando-se reatores solares de bancada confeccionados no laboratório. Os estudos foram realizados nas mesmas condições operacionais utilizadas no estudo fotocatalítico efetuado com radiação artificial, apenas com ausência de oxigenação do sistema.

Foram utilizadas amostras com diferentes composições estruturais e alto desempenho fotocatalítico, ou seja, as melhores amostras obtidas no estudo anterior (item 4.4). A amostra de nanocompósito **TiO₂/C-0.2-400** com fase majoritária anatase e a amostra **TiO₂/C-0.2-0.4-900** com fase majoritária rutilo.

Também foi avaliado a amostra **TiO₂-0.2** que deu origem aos nanocompósitos estudados e comparativamente o comercial **TiO₂-P25**. O tempo de tratamento foi de 60 minutos, uma vez que a radiação UV-A solar (300-400 nm) média coletada através de um radiômetro foi de 26 W m⁻²

Nova amostra denominada **TiO₂/C-0.2-0.1-900**, foi sintetizada em condições similares a amostra **TiO₂/C-0.2-0.4-900**, apenas com diferença na proporção (Ti:FA), que neste caso foi de 1:0,1 visando a formação de uma amostra com menor quantidade de carbono, em seguida foi submetida a análise juntamente com as demais amostras deste grupo.

A Figura 47 mostra o efeito da radiação solar na degradação do corante azul QR-19. Observa-se que a amostra **TiO₂/C-0.2-0.1-900** sintetizada em condições otimizadas foi como esperado a que demonstrou melhor degradação fotocatalítica entre as amostras **TiO₂/C**.

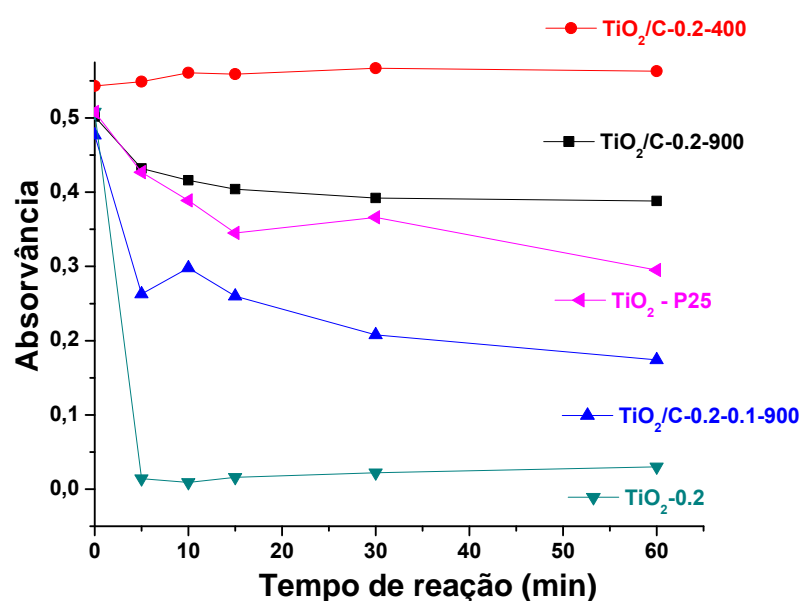


Figura 47: Monitoramento espectrofotométrico em 590 nm da redução espectral durante a degradação do corante azul QR-19, com amostras sob radiação solar após um período de 60 minutos de reação.

Em 30 e 60 minutos de fotocatalise a amostra **TiO₂/C** que apresentou maior sempenho fotocatalítico foi a amostra **TiO₂/C-0.2-0.1-900**.

Analogamente ao sistema operado com radiação artificial, os resultados demonstram uma eficiente degradação do corante QR-19 pelos sistemas fotocatalíticos que utilizam nanocompósito **TiO₂/C** com fase majoritária rutilo em presença de radiação solar (Figura 48).

Para a melhor amostra foi ampliado o tempo de reação para 150 minutos visando um melhor acompanhamento da eficiência do processo

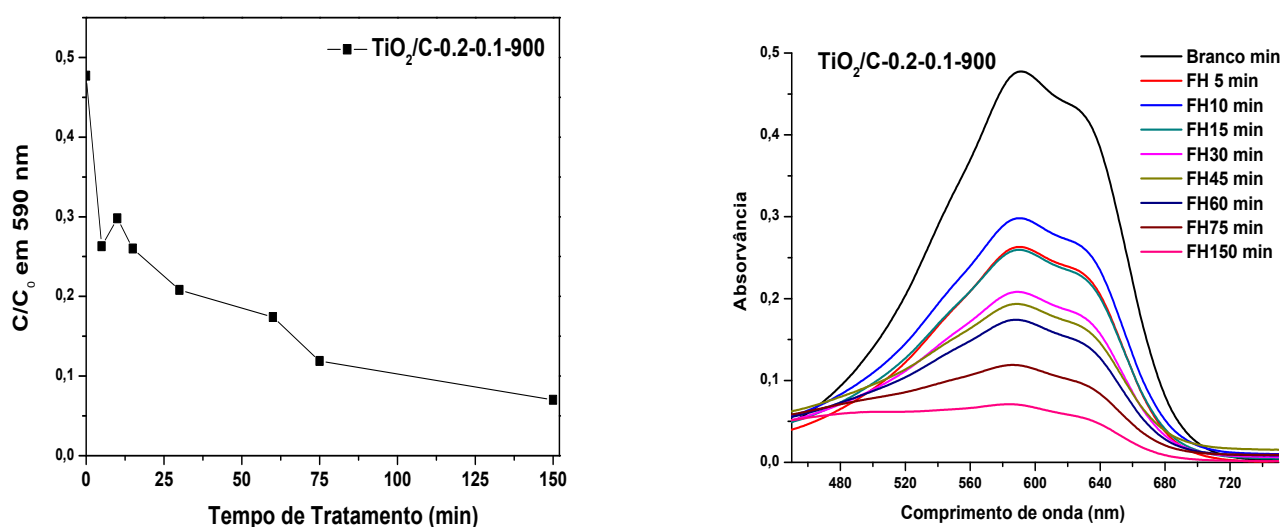


Figura 48: Monitoramento espectrofotométrico da redução espectral visualizada para a amostra **TiO₂/C-0.2-0.1-900** sob radiação solar em um período de 150 minutos, detalhamento maior na região de 590 nm.

Observou-se após 60 minutos de reação 63,5% de degradação fotocatalítica e após 150 minutos 85,3% de degradação.

Cantu e colaboradores compararam a eficiência das fases do TiO₂ anatase e rutilo em célula solar. O melhor resultado conseguido também foi com a fase rutilo, segundo os autores devido à quantidade de vacâncias de oxigênio presentes no rutilo.^[78]

A Tabela 17 mostra a proporção exata entre as fases cristalinas, para todas as amostras. A menor eficiência fotocatalítica foi observada para a amostra que apresentou as três fases cristalinas simultaneamente, ou seja, a amostra **TiO₂/C-0.2-400**.

Tabela 17: Proporção das fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) após tratamento térmico, calculados por difratometria de raios X das amostras submetidas a radiação solar UV-A.

Amostra	Fases TiO ₂ (%)		
	A	B	R
TiO ₂ -P25	86,0	-	14,0
TiO ₂ -0.2	76,0	24,0	-
TiO ₂ /C-0.2-400	71,9	26,4	1,7
TiO ₂ /C-0.2-900	4,0	-	96
TiO ₂ /C-0.2-0.1-900	2,0	-	98

A Tabela 18 mostra a eficiência na remoção do corante em diferentes intervalos de tempo. É observado que a amostra sintetizada **TiO₂-0.2** demonstrou ótimo resultado frente a amostra comercial **TiO₂-P25**.

Os ensaios foram realizados em triplicata com desvio médio entre as amostras de 2,3%.

Tabela 18: Resultados da remoção do corante azul QR-19 na região do cromóforo em 590 nm, a partir das amostras submetidas à radiação solar UV-A em diferentes tempos.

Amostra	Remoção do corante (%)	
	30 min	60 min
TiO ₂ -P25	28,0	41,9
TiO ₂ -0.2	95,7	94,1
TiO ₂ /C-0.2-400	4,4	3,7
TiO ₂ /C-0.2-900	21,9	22,7
TiO ₂ /C-0.2-0.1-900	56,4	63,5

Em todos os estudos, o fluxo fotônico da radiação UV-A (300-400nm) foi monitorado em intervalos de tempo regulares com auxílio de um radiômetro. Em algumas situações verificou-se uma inconstância na radiação UV-A incidente principalmente em razão da ocorrência de nuvens, fato que se reflete em quedas bruscas da potência da radiação UV-A, mas é importante salientar que, mesmo assim os valores médios registrados são muito similares (25-27 W m⁻²). Assim sendo, a intensidade da radiação não pode ser considerada como fator determinante entre as diferenças de resultados observados para as amostras.

Na amostra **TiO₂-0.2** foi observado após 30 minutos de reação que a remoção do corante foi de 95,7% mas após 60 minutos este valor reduziu para 94,1%, esta diferença não é significativa visto a margem de erro ($\pm 2,3\%$), alterações podem ser causadas por

diversos fatores, dentre os quais, fenômenos típicos de adsorção e dessorção comuns em materiais deste tipo. A mesma interpretação vale para a amostra **TiO₂/C-0.2-900** em que a diferença observada não é significativa.

Não foram encontrados na literatura trabalhos utilizando nanocompósitos **TiO₂/C** similares aos desenvolvidos nesta tese, à guisa de comparação. Alguns trabalhos em sistemas com presença de TiO₂, demonstram bons resultados e reforçam a importância do uso da luz solar como tecnologia necessária para emprego futuro.^[148, 217, 252-259]

Portanto, um dos grandes desafios para a comunidade científica envolve o avanço nas pesquisas visando aumentar a sensibilidade espectral dos nanocompósitos **TiO₂/C** utilizando luz visível, além da necessidade de melhoria das características de superfície, alto desempenho e alta estabilidade química e física. Fatores cruciais para utilização em sistemas fotocatalíticos com aplicação comercial, em grande escala, bem como em novas aplicações para tecnologias ambientais.

5. CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos durante a execução deste trabalho permitem-nos concluir que nanopartículas de TiO_2 de tamanhos diferentes foram preparadas com êxito pelo processo sol-gel. As diferentes concentrações de catalisador utilizadas durante a hidrólise do óxido juntamente com a variação na proporção Ti/FA durante a síntese e as diferentes rotas de preparação influenciaram significativamente na morfologia final e tamanho das nanopartículas obtidas.

Comparando-se as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas com as nanopartículas de TiO_2 -P25 comercial, observa-se que as amostras produzidas são bem diferentes. Além do tamanho reduzido das partículas em relação à amostra comercial, ainda há uma significativa variação estrutural dos nanomateriais, o que acabou acarretando resultados de adsorção e degradação fotocatalítica muito superiores para as amostras sintetizadas em relação à amostra comercial, tanto nos ensaios de adsorção no escuro quanto sob radiação artificial quanto sob radiação solar.

Foi descrita a síntese e caracterização de novos nanocompósitos formados entre nanopartículas de TiO_2 – obtidas pelo método sol-gel – e o álcool furfurílico(FA), através de duas rotas de síntese, baseadas na adição do furfuril álcool antes e após a formação das nanopartículas de TiO_2 .

Todas as amostras TiO_2 /PFA foram submetidas a tratamento térmico na ausência de oxigênio, em diferentes temperaturas, visando a obtenção de diferentes nanocompósitos do tipo TiO_2 /C. O tratamento térmico levou ao crescimento das nanopartículas de TiO_2 e mudança de fase cristalina, juntamente com a combinação do PFA. Dados de DRX e Espectroscopia Raman indicaram o caráter amorfo do carbono obtido. Diferentes amostras foram obtidas, variando-se a proporção Ti:FA, as nanopartículas de TiO_2 usadas como precursores e a temperatura de tratamento térmico.

O uso de nanopartículas de TiO_2 e os nanocompósitos TiO_2 /C demonstraram ótimos resultados na degradação do corante referência azul QR-19 com grande e rápida adsorção e degradação do cromóforo antraquinona em 590nm, bem como mineralização dos demais compostos aromáticos presentes, tanto em radiação artificial quanto em radiação solar.

A partir de planejamento fatorial foi possível avaliar simultaneamente o efeito de quatro variáveis no rendimento fotocatalítico: temperatura de síntese, proporção de catalisador $[\text{H}^+]$ mol/L, proporção Ti:FA e temperatura de pirólise. A partir dos resultados obtidos observou-se influência significativa do efeito de primeira ordem temperatura de pirólise e do efeito de segunda ordem temperatura de síntese e temperatura de pirólise.

As amostras TiO_2 /C apresentam excelentes respostas catalíticas, sendo que a-

mostras com alta proporção da fase rutilo apresentaram os melhores resultados. Esta observação, contrária aos dados existentes na literatura até o momento, pode ser explicada devido a um forte caráter sinérgico entre o TiO_2 e o carbono. Provavelmente a presença de carbono inibe efeitos atribuídos à baixa atividade catalítica do rutilo (com baixa capacidade de adsorção de O_2), tornando esta fase catalítica ativa.

Estudo realizado com diferentes quantidades de polímero revela que após pirólise a 900°C , além de contribuir na fotocatalise, o carbono presente nos nanocompósitos influi significativamente na evolução das fases cristalinas das nanopartículas de TiO_2 durante o tratamento térmico, favorecendo uma cristalização lenta e conseqüentemente decréscimo na velocidade de rutilização. Além disso, o aumento da quantidade de carbono facilita a separação do catalisador do meio reacional por simples decantação, o que corresponde a um importante avanço no sentido de utilização prática deste catalisador.

A implementação do processo de fotocatalise heterogênea mediado por radiação solar apresenta-se como uma promissora alternativa de tratamento principalmente em razão de vantagens de ordem econômica e ambiental. Nas condições experimentais utilizadas neste estudo, a fotocatalise assistida por radiação solar permitiu a degradação de 85,3% do corante referência em tempos de reação e quantidades de catalisador que ainda podem ser melhorados.

6. ETAPAS FUTURAS

O presente trabalho de tese apresenta ainda novas possibilidades que podem ser exploradas em trabalhos futuros, dentre os quais podemos destacar:

- i. melhor caracterização dos nanocompósitos obtidos por MET, BET, TOC, XPS visando avaliação de propriedades adicionais como porosidade, área superficial, dentre outras.
- ii. estudos envolvendo os demais catalisadores **TiO₂/C** sintetizados que não foram testados na adsorção e degradação fotocatalítica, com utilização da luz visível como fonte de radiação para o processo fotocatalítico.
- iii. estudos envolvendo o tempo de separação dos catalisadores **TiO₂/C** sintetizados em diferentes volumes de efluente, visando reciclagem do catalisador e uso em grande escala;
- iv. avaliação da eficiência fotocatalítica dos catalisadores sintetizados depois de vários reusos;
- v. aplicação dos catalisadores **TiO₂/C** sintetizados em substratos diferentes visando descontaminação ambiental por adsorção ou fotodegradação. Exemplos: corantes azo, derivados fenólicos, agrotóxicos, íons metálicos, poluentes biológicos (organismos e bactérias), gases tóxicos e demais tipos de efluentes.
- vi. estudo envolvendo a imobilização das nanopartículas de **TiO₂** sintetizadas em outros suportes como por exemplo NTC ou grafeno com geração de novas propriedades nestes nanomateriais;
- vii. formação de filmes finos em diferentes substratos com os nanomateriais sintetizados e avaliação de suas propriedades;
- viii. utilização dos catalisadores sintetizados em dispositivos fotovoltaicos como as células solares.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p.1469-1479, 2007.
- [2] SCIDA, K., STEGE, P. W., HABY, G., MESSINA, G. A., GARCÍA, C. D., Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 691, p.6-17, 2011.
- [3] LUIZ PAULO CADIOLI, L. D. S., Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. v. V. 1, Nº 1, 2006.
- [4] QIAO, S. Z., LIU, J., QING LU, G. 2011. Synthetic Chemistry of Nanomaterials. Pp. 479-506. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam.
- [5] HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., O Processo sol-gel uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p.171-181, 1995.
- [6] JOSÉ, N. M., PRADO, L. A. S. D. A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p.281-288, 2005.
- [7] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. , Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. **Academic Press, San Diego, copyright**, v., p.2-43, 1990.
- [8] LIVAGE, J., SANCHEZ, C. , Sol-gel chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids, North-Holland**, v. 145, p.11-19., 1992.
- [9] LIVAGE, J., GANGULI, D., Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p.365-381, 2001.
- [10] BINNEMANS, K., Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chem. Rev.**, v. 109, p.4283-4243-4274, 2009.

- [11] ÓRFÃO, J. J. M., SILVA, A. I. M., PEREIRA, J. C. V., BARATA, S. A., FONSECA, I. M., FARIA, P. C. C., PEREIRA, M. F. R., Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons--Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p.480-489, 2006.
- [12] KEEFER, K. D., MICHALSKE, T. A., Determination of Phase Transformation Depth Profiles with Synchrotron Radiation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, p.227-231, 1987.
- [13] VILLACANAS, F. P., M.F.R.; ÓRFÃO, J.J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A. P. , , Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293. , p.128-133, 2006.
- [14] AIROLDI, C., FARIAS, R. F. D., Alcoxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, p.84-88, 2004.
- [15] KUMAR, A., GAURAV, MALIK, A. K., TEWARY, D. K., SINGH, B., A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 610, p.1-14, 2008.
- [16] HOFFMAN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Journal Name: Chemical Reviews; (United States); Journal Volume: 95:1**, v., p.Medium: X; Size: Pages: 69-96, 1995.
- [17] ZAINAL, Z., LEE, C. Y., HUSSEIN, M. Z., KASSIM, A., YUSOF, N. A., Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO₂ thin films: investigation on the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p.197-203, 2005.
- [18] SCOLAN, E., SANCHEZ, C., Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, p.3217-3223, 1998.

- [19] PEDRAZA, F., VAZQUEZ, A., Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct Oxidation of TiCl₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p.445-448, 1999.
- [20] YIN, S., FUJISHIRO, Y., WU, J., AKI, M., SATO, T., Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 137, p.45-48, 2003.
- [21] KIM, C.-S., MOON, B. K., PARK, J.-H., TAE CHUNG, S., SON, S.-M., Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, p.405-410, 2003.
- [22] WU, M., LIN, G., CHEN, D., WANG, G., HE, D., FENG, S., XU, R., Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide. **Chemistry of Materials**, v. 14, p.1974-1980, 2002.
- [23] HONG, S.-S., LEE, M. S., LEE, G.-D., LIM, K. T., HA, B.-J., Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 57, p.2975-2979, 2003.
- [24] NAGAVENI, K., SIVALINGAM, G., HEGDE, M. S., MADRAS, G., Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, p.83-93, 2004.
- [25] KARUPPUCHAMY, S., IWASAKI, M., MINOURA, H., Electrochemical properties of electrosynthesized TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 253, p.2924-2929, 2006.
- [26] LI, J.-G., ISHIGAKI, T., SUN, X., Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.4969-4976, 2007.

- [27] PENG, F., CAI, L., HUANG, L., YU, H., WANG, H., Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p.1657-1664, 2008.
- [28] JONES, A. C., PAUL R. CHALKER, Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. **J. Phys. D: Appl. Phys.** **36**, v., p.R80-R95, 2003.
- [29] AKPAN, U. G., HAMEED, B. H., The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, p.1-11, 2010.
- [30] VENKATACHALAM, N., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V., Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, p.454-459, 2007.
- [31] SU, C., LIN, K.-F., LIN, Y.-H., YOU, B.-H., Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process. **Journal of Porous Materials**, v. 13, p.251-258, 2006.
- [32] HUANG, X., LEAL, M., LI, Q., Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. **Water Research**, v. 42, p.1142-1150, 2008.
- [33] CALZA, P., SAKKAS, V. A., MEDANA, C., BAIOCCHI, C., DIMOU, A., PELIZZETTI, E., ALBANIS, T., Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p.197-205, 2006.
- [34] RIZZO, L., MERIC, S., KASSINOS, D., GUIDA, M., RUSSO, F., BELGIORNO, V., Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, p.979-988, 2009.
- [35] RIZZO, L., MERIC, S., GUIDA, M., KASSINOS, D., BELGIORNO, V., Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment

plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water Research**, v. 43, p.4070-4078, 2009.

[36] MÉNDEZ-ARRIAGA, F., ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Research**, v. 42, p.585-594, 2008.

[37] TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, p.86-90, 2005.

[38] DI PAOLA, A., CUFALO, G., ADDAMO, M., BELLARDITA, M., CAMPOSTRINI, R., ISCHIA, M., CECCATO, R., PALMISANO, L., Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p.366-376, 2008.

[39] CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p.33-177, 2004.

[40] YANG, Z., CHOI, D., KERISIT, S., ROSSO, K. M., WANG, D., ZHANG, J., GRAFF, G., LIU, J., Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review. **Journal of Power Sources**, v. 192, p.588-598, 2009.

[41] HERRMANN, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p.115-129, 1999.

[42] QOURZAL, S., TAMIMI, M., ASSABBANE, A., AIT-ICHOU, Y., Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p.621-626, 2005.

- [43] EVANS, R. C., An Introduction to Crystal Chemistry. **Cambridge: Techbooks**, v., 1964.
- [44] BRAGG, W. L., Atomic structure of minerals. **Cornell Univ. Press**, v., 1937.
- [45] ALEMANY, L. J., BAÑARES, M. A., PARDO, E., MARTÍN-JIMÉNEZ, F., BLASCO, J. M., Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System. **Materials Characterization**, v. 44, p.271-275, 2000.
- [46] BISCHOFF, B. L., ANDERSON, M. A., Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂). **Chemistry of Materials**, v. 7, p.1772-1778, 1995.
- [47] BERSANI, D., ANTONIOLI, G., LOTTICI, P. P., LOPEZ, T., Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 232-234, p.175-181, 1998.
- [48] OKUDERA, H., YOKOGAWA, Y., Fabrication of titania-coated silica fibers and effect of substrate shape on coating growth rate. **Thin Solid Films**, v. 423, p.119-124, 2003.
- [49] TONEJC, A. M., DJERDJ, I., TONEJC, A., Evidence from HRTEM image processing, XRD and EDS on nanocrystalline iron-doped titanium oxide powders. **Materials Science and Engineering B**, v. 85, p.55-63, 2001.
- [50] MAHSHID, S., ASKARI, M., GHAMSARI, M. S., Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, p.296-300, 2007.
- [51] PHANI, A. R., SANTUCCI, S., Structural characterization of iron titanium oxide synthesized by sol-gel spin-coating technique. **Materials Letters**, v. 50, p.240-245, 2001.
- [52] YANG, P., LU, C., HUA, N., DU, Y., Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis. **Materials Letters**, v. 57, p.794-801, 2002.

- [53] BREZOVÁ, V., BLAZKOVÁ, A., KARPINSKÝ, L., GROSKOVÁ, J., HAVLÍNOVÁ, B., JORÍK, V., CEPPAN, M., Phenol decomposition using Mn⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 109, p.177-183, 1997.
- [54] ZHANG, W., ZOU, L., WANG, L., A novel charge-driven self-assembly method to prepare visible-light sensitive TiO₂/activated carbon composites for dissolved organic compound removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p.485-492, 2011.
- [55] GIANNELIS, E. P., BERGLUND, K. A., In Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. **Mackenzie, Ulrich. D. R.**, v., p.691-704, 1988.
- [56] LARBOT A. , J. A. A., FABRE J. P. , GUIZARD C. AND COTA L. , Microporous Layers from Sol-Gel Techniques. **MRS Proceedings**, v. 73, p.659, 1986.
- [57] POTTIER, A., CASSAIGNON, S., CHANEAC, C., VILLAIN, F., TRONC, E., JOLIVET, J.-P., Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p.877-882, 2003.
- [58] COZZOLI, P. D., COMPARELLI, R., FANIZZA, E., CURRI, M. L., AGOSTIANO, A., Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, p.707-713, 2003.
- [59] COZZOLI, P. D., FANIZZA, E., CURRI, M. L., LAUB, D., AGOSTIANO, A., Low-dimensional chainlike assemblies of TiO₂ nanorod-stabilized Au nanoparticles. **Chemical Communications**, v., p.942-944, 2005.
- [60] JUN, Y.-W., CASULA, M. F., SIM, J.-H., KIM, S. Y., CHEON, J., ALIVISATOS, A. P., Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p.15981-15985, 2003.

- [61] MINE, E., HIROSE, M., NAGAO, D., KOBAYASHI, Y., KONNO, M., Synthesis of submicrometer-sized titania spherical particles with a sol-gel method and their application to colloidal photonic crystals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p.162-168, 2005.
- [62] LIU, X., YANG, J., WANG, L., YANG, X., LU, L., WANG, X., An improvement on sol-gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder. **Materials Science and Engineering A**, v. 289, p.241-245, 2000.
- [63] ZHANG, H., FINNEGAN, M., BANFIELD, J. F., Preparing Single-Phase Nanocrystalline Anatase from Amorphous Titania with Particle Sizes Tailored by Temperature. **Nano Letters**, v. 1, p.81-85, 2000.
- [64] CHEN, X., Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, p.839-851, 2009.
- [65] WANG, C., DENG, Z.-X., ZHANG, G., FAN, S., LI, Y., Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in alcohols. **Powder Technology**, v. 125, p.39-44, 2002.
- [66] MIAO, L., TANEMURA, S., TOH, S., KANEKO, K., TANEMURA, M., Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol-gel template process. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, p.246-252, 2004.
- [67] MOHAMMADI, M. R., ORDIKHANI, F., FRAY, D. J., KHOMAMIZADEH, F., Template-based growth of titanium dioxide nanorods by a particulate sol-electrophoretic deposition process. **Particuology**, v. 9, p.161-169, 2011.
- [68] CHIARELLO, G. L., SELLI, E., FORNI, L., Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO₂ and Au/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p.332-339, 2008.

- [69] SHON, H. K., VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., KIM, J. H., Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter. **Water Research**, v. 39, p.2549-2558, 2005.
- [70] HE, Z., LIN, L., SONG, S., XIA, M., XU, L., YING, H., CHEN, J., Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p.376-381, 2008.
- [71] ZAMORA, P. P., Tratamento por processos oxidativos avançados, uma nova ferramenta para remediação de resíduos. **Sanare Revista Técnica da Sanepar**, v. 20, p.42-48, 2003.
- [72] BISQUERT, J., FABREGAT-SANTIAGO, F., MORA-SERÓ, I., GARCIA-BELMONTE, G., BAREA, E. M., PALOMARES, E., A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p.684-698, 2008.
- [73] MATTHEWS, R. W., Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, p.457-471, 1984.
- [74] AL-EKABI, H., SERPONE, N., Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p.5726-5731, 1988.
- [75] GRELA, M. A. L., B., RESTREPO, G. M., LAGORIO, M. G., SAN ROMAN, E., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. v. Capítulo 5. Los Mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos, 2001.

- [76] KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G. D., DURÁN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p.78-82, 2002.
- [77] KONSTANTINOU, I. K., ALBANIS, T. A., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, p.319-335, 2003.
- [78] LIRA-CANTU, M., CHAFIQ, A., FAISSAT, J., GONZALEZ-VALLS, I., YU, Y., Oxide/polymer interfaces for hybrid and organic solar cells: Anatase vs. Rutile TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p.1362-1374, 2011.
- [79] XIAO, Q., ZHANG, J., XIAO, C., SI, Z., TAN, X., Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO₂ nanoparticles suspension. **Solar Energy**, v. 82, p.706-713, 2008.
- [80] HERRMANN, J.-M., MATOS, J., DISDIER, J., GUILLARD, C., LAINE, J., MALATO, S., BLANCO, J., Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. **Catalysis Today**, v. 54, p.255-265, 1999.
- [81] GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p.501-551, 2004.
- [82] FERNÁNDEZ, A., LASSALETTA, G., JIMÉNEZ, V. M., JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A. R., HERRMANN, J. M., TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y., Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, p.49-63, 1995.

- [83] SIRTORI, C., ALTVATER, P. K., FREITAS, A. M. D., PERALTA-ZAMORA, P. G., Degradation of aqueous solutions of camphor by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p.110-115, 2006.
- [84] FUJISHIMA, A., HONDA, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p.37-38, 1972.
- [85] HATANAKA, Y., NAITO, H., ITOU, S., KANDO, M., Photocatalytic characteristics of hydro-oxygenated amorphous titanium oxide films prepared using remote plasma enhanced chemical vapor deposition. **Applied Surface Science**, v. 244, p.554-557, 2005.
- [86] STEPHEN DAVIDSON, R., MORRISON, C. L., ABRAHAM, J., A comparison of the photochemical reactivity of polycrystalline (anatase), amorphous and colloidal forms of titanium dioxide. **Journal of Photochemistry**, v. 24, p.27-35, 1984.
- [87] HAN, F., KAMBALA, V. S. R., SRINIVASAN, M., RAJARATHNAM, D., NAIDU, R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p.25-40, 2009.
- [88] ZHANG, H., MILLINGTON, K. R., WANG, X., The photostability of wool doped with photocatalytic titanium dioxide nanoparticles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p.278-283, 2009.
- [89] LIU, S., JAFFREZIC, N., GUILLARD, C., Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO₂ catalysts. **Applied Surface Science**, v. 255, p.2704-2709, 2008.
- [90] INAGAKI, M., NONAKA, R., TRYBA, B., MORAWSKI, A. W., Dependence of photocatalytic activity of anatase powders on their crystallinity. **Chemosphere**, v. 64, p.437-445, 2006.
- [91] ZHENG, Z., LIU, H., YE, J., ZHAO, J., WACLAWIK, E. R., ZHU, H., Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase

and TiO₂(B) phases. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 316, p.75-82, 2010.

[92] MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. D., MALAGUTTI, A. R., RIBEIRO, C., Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, p.2181-2190, 2009.

[93] COLÓN, G., HIDALGO, M. C., MUNUERA, G., FERINO, I., CUTRUFELLO, M. G., NAVÍO, J. A., Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p.45-59, 2006.

[94] MOHAMED, M. M., BAYOUMY, W. A., KHAIRY, M., MOUSA, M. A., Synthesis and structural characterization of TiO₂ and V₂O₅/TiO₂ nanoparticles assembled by the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, p.66-77, 2006.

[95] PERERA, S., GILLAN, E. G., A facile solvothermal route to photocatalytically active nanocrystalline anatase TiO₂ from peroxide precursors. **Solid State Sciences**, v. 10, p.864-872, 2008.

[96] DI PAOLA, A., BELLARDITA, M., CECCATO, R., PALMISANO, L., PARRINO, F., Highly Active Photocatalytic TiO₂ Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl₄ in Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.15166-15174, 2009.

[97] WANG, H., WU, Z., LIU, Y., SHENG, Z., The characterization of ZnO-anatase-rutile three-component semiconductor and enhanced photocatalytic activity of nitrogen oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 287, p.176-181, 2008.

[98] MICHALOW, K. A., LOGVINOVICH, D., WEIDENKAFF, A., AMBERG, M., FORTUNATO, G., HEEL, A., GRAULE, T., REKAS, M., Synthesis, characterization and electronic structure of nitrogen-doped TiO₂ nanopowder. **Catalysis Today**, v. 144, p.7-12, 2009.

- [99] LIU, B., WANG, X., CAI, G., WEN, L., SONG, Y., ZHAO, X., Low temperature fabrication of V-doped TiO₂ nanoparticles, structure and photocatalytic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p.1112-1118, 2009.
- [100] RODRÍGUEZ-REINOSO, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, p.159-175, 1998.
- [101] OHNO, T., AKIYOSHI, M., UMEBAYASHI, T., ASAI, K., MITSUI, T., MATSUMURA, M., Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p.115-121, 2004.
- [102] REYES-GARCIA, E. A., SUN, Y., REYES-GIL, K. R., RAFTERY, D., Solid-state NMR and EPR analysis of carbon-doped titanium dioxide photocatalysts (TiO₂-xCx). **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 35, p.74-81, 2009.
- [103] BROSSEAU, C., Emerging technologies of plastic carbon nanoelectronics: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. In Press, Corrected Proof, 2011.
- [104] MAUTER, M. S., ELIMELECH, M., Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p.5843-5859, 2008.
- [105] WILLIAMS, O. A., Nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p.621-640, 2011.
- [106] CRANFORD, S. W., BUEHLER, M. J., Mechanical properties of graphyne. **Carbon**, v. In Press, Corrected Proof, 2011.
- [107] JACOBS, C. B., PEAIRS, M. J., VENTON, B. J., Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, p.105-127, 2011.
- [108] HUANG, Y., YOUNG, R. J., Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN- and pitch-based carbon fibres. **Carbon**, v. 33, p.97-107, 1995.

- [109] ALEXANDER, M. R., JONES, F. R., Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type A carbon fibres--Part II, analysis of derivatised surface functionalities by XPS, and TOF SIMS. **Carbon**, v. 33, p.569-580, 1995.
- [110] WANG, M.-X., HUANG, Z.-H., SHIMOHARA, T., KANG, F., LIANG, K., NO removal by electrospun porous carbon nanofibers at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p.505-511, 2011.
- [111] OTTAVIANI, M. F., MAZZEO, R., EPR characterization of graphitized and activated micro- and meso-porous carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, p.61-68, 2011.
- [112] DRESSELHAUS, M. S. D., G.; EKLUND, P.C., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. **Academic:New York**, v., p.pp 126-141, 1996.
- [113] LENZ E SILVA, G. F. B., Academic visitor: final report - Imperial College London, Final presentation, London/UK. v., Feb. 2007.
- [114] HONG, A., MARIWALA, R. K., KANE, M. S., FOLEY, H. C., Adsorbate Shape Selectivity: Separation of the HF/HFC134a Azeotrope over Carbogenic Molecular Sieve. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p.992-996, 1995.
- [115] RODRIGUEZ-REINOSO, F. W. J. L., Reaction of glassy carbon with oxygen. **Carbon**, v. 13, p.7-10, 1975.
- [116] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [117] CHENG, L.-T., TSENG, W., Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol. **Journal of Polymer Research**, v. 17, p.391-399, 2009.

- [118] SONG, C., WANG, T., QIU, J., Preparation of C/CMS composite membranes derived from Poly(furfuryl alcohol) polymerized by iodine catalyst. **Desalination**, v. 249, p.486-489, 2009.
- [119] WANG, H., YAO, J., Use of Poly(furfuryl alcohol) in the Fabrication of Nanostructured Carbons and Nanocomposites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p.6393-6404, 2006.
- [120] WANG, Z., LU, Z., HUANG, X., XUE, R., CHEN, L., Chemical and crystalline structure characterizations of polyfurfuryl alcohol pyrolyzed at 600 °C. **Carbon**, v. 36, p.51-59, 1998.
- [121] YAO, J., WANG, H., LIU, J., CHAN, K.-Y., ZHANG, L., XU, N., Preparation of colloidal microporous carbon spheres from furfuryl alcohol. **Carbon**, v. 43, p.1709-1715, 2005.
- [122] BERTHOLDO, R., Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos. **Dissertação de mestrado - UFPR**, v., 2001.
- [123] WANG, Y. X., TAN, S. H., JIANG, D. L., ZHANG, X. Y., Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution. **Carbon**, v. 41, p.2065-2072, 2003.
- [124] BARR, J. B. A. W., S. B., The chemistry of furfuryl alcohol resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 15, p.1079-1090, 1971.
- [125] ZARBIN, A. J. G., BERTHOLDO, R., OLIVEIRA, M. A. F. C., Preparation, characterization and pyrolysis of poly(furfuryl alcohol)/porous silica glass nanocomposites: novel route to carbon template. **Carbon**, v. 40, p.2413-2422, 2002.
- [126] SCHUELLER, O. J. A., BRITTAIN, S. T., WHITESIDES, G. M., Fabrication of glassy carbon microstructures by soft lithography. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 72, p.125-139, 1999.

- [127] LEVENDIS, Y. A., FLAGAN, R. C., Synthesis, formation and characterization of micron-sized glassy carbon spheres of controlled pore structure. **Carbon**, v. 27, p.265-283, 1989.
- [128] RAJESH, AHUJA, T., KUMAR, D., Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, p.275-286, 2009.
- [129] LEE, Y.-F., CHANG, K.-H., HU, C.-C., LIN, K.-M., Synthesis of activated carbon-surrounded and carbon-doped anatase TiO₂ nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.5682-5688, 2010.
- [130] MATOS, J., LAINE, J., HERRMANN, J. M., Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 18, p.281-291, 1998.
- [131] TSUMURA, T., KOJITANI, N., IZUMI, I., IWASHITA, N., TOYODA, M., INAGAKI, M., Carbon coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p.1391-1396, 2002.
- [132] TRYBA, B., MORAWSKI, A. W., INAGAKI, M., A new route for preparation of TiO₂-mounted activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p.203-208, 2003.
- [133] WANG, W., SILVA, C. G., FARIA, J. L., Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p.470-478, 2007.
- [134] WANG, Z., ERGANG, N. S., AL-DAOUS, M. A., STEIN, A., Synthesis and Characterization of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon/Titania Nanoparticle Composites. **Chemistry of Materials**, v. 17, p.6805-6813, 2005.

- [135] HSU, Y.-C., LIN, H.-C., LUE, C.-W., LIAO, Y.-T., YANG, C.-M., A novel synthesis of carbon-coated anatase nanocrystals showing high adsorption capacity and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p.309-314, 2009.
- [136] YU, Y., YU, J. C., CHAN, C.-Y., CHE, Y.-K., ZHAO, J.-C., DING, L., GE, W.-K., WONG, P.-K., Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p.1-11, 2005.
- [137] ORLANDUCCI, S., SESSA, V., TERRANOVA, M. L., BATTISTON, G. A., BATTISTON, S., GERBASI, R., Nanocrystalline TiO₂ on single walled carbon nanotube arrays: Towards the assembly of organized C/TiO₂ nanosystems. **Carbon**, v. 44, p.2839-2843, 2006.
- [138] MORIGUCHI, I., HIDAKA, R., YAMADA, H., KUDO, T., MURAKAMI, H., NAKASHIMA, N., A Mesoporous Nanocomposite of TiO₂ and Carbon Nanotubes as a High-Rate Li-Intercalation Electrode Material. **Advanced Materials**, v. 18, p.69-73, 2006.
- [139] LIU, B., ZENG, H. C., Carbon Nanotubes Supported Mesoporous Mesocrystals of Anatase TiO₂. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.2711-2718, 2008.
- [140] AMRITA, M., ET AL., Synthesis of carbon nanotube-TiO₂ nanotubular material for reversible hydrogen storage. **Nanotechnology**, v. 19, p.445607, 2008.
- [141] GAO, B., CHEN, G. Z., LI PUMA, G., Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p.503-509, 2009.
- [142] WOAN, K., PYRGIOTAKIS, G., SIGMUND, W., Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. **Advanced Materials**, v. 21, p.2233-2239, 2009.

- [143] KONGKANAND, A., MARTÁ-NEZ DOMÁ-NGUEZ, R., KAMAT, P. V., Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons. **Nano Letters**, v. 7, p.676-680, 2007.
- [144] CHUAN-YU, Y., ET AL., Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, v. 19, p.375305, 2008.
- [145] WILLIAMS, G., SEGER, B., KAMAT, P. V., TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 2, p.1487-1491, 2008.
- [146] WANG, D., CHOI, D., LI, J., YANG, Z., NIE, Z., KOU, R., HU, D., WANG, C., SARAF, L. V., ZHANG, J., AKSAY, I. A., LIU, J., Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. **ACS Nano**, v. 3, p.907-914, 2009.
- [147] MATOS, J., LAINE, J., HERRMANN, J.-M., Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 18, p.281-291, 1998.
- [148] LEARY, R., WESTWOOD, A., Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, p.741-772, 2011.
- [149] KHAN, S. U. M., AL-SHAHRY, M., INGLER, W. B., Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂. **Science**, v. 297, p.2243-2245, 2002.
- [150] PARK, J. H., KIM, S., BARD, A. J., Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. **Nano Letters**, v. 6, p.24-28, 2005.
- [151] SAKTHIVEL, S., KISCH, H., Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, p.4908-4911, 2003.

- [152] CHEN, D., JIANG, Z., GENG, J., WANG, Q., YANG, D., Carbon and Nitrogen Co-doped TiO₂ with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p.2741-2746, 2007.
- [153] DONG, F., WANG, H., WU, Z., One-Step "Green"• Synthetic Approach for Mesoporous C-Doped Titanium Dioxide with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.16717-16723, 2009.
- [154] XU, C., KILLMEYER, R., GRAY, M. L., KHAN, S. U. M., Enhanced carbon doping of n-TiO₂ thin films for photoelectrochemical water splitting. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p.1650-1654, 2006.
- [155] FUJISHIMA, A., Comment on "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂" (I). **Science**, v. 301, p.1673, 2003.
- [156] HAGGLUND, C., GRATZEL, M., KASEMO, B., Comment on "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂" (II). **Science**, v. 301, p.1673, 2003.
- [157] LACKNER, K. S., Comment on "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂" (III). **Science**, v. 301, p.1673, 2003.
- [158] KHAN, S. U. M., AL-SHAHRY, M., INGLER, W. B., Response to Comments on "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂". **Science**, v. 301, p.1673, 2003.
- [159] LIU, S. X., CHEN, X. Y., CHEN, X., A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and easy separation prepared by a hydrothermal method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p.257-263, 2007.
- [160] HAO, W., JAMES, P. L., Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p.L209, 2005.

- [161] HIDEYUKI KAMISAKA, T. A., AND KOICHI YAMASHITA Theoretical study of the structure and optical properties of carbon-doped rutile and anatase titanium oxides. **123**, v. 8, p.084704, 2005.
- [162] YANG, K. D., Y. HUANG B. AND WHANGBO M.-H. , Density functional characterization of the visible-light absorption in substitutional C-anion- and C-cation-doped TiO₂. **J Phys Chem C**, v. 113, p.2624-2629, 2009.
- [163] ZAĬNULLINA, V., ZHUKOV, V., KRASIL'NIKOV, V., YANCHENKO, M., BULDAKOVA, L., POLYAKOV, E., Electronic structure and the optical and photocatalytic properties of anatase doped with vanadium and carbon. **Physics of the Solid State**, v. 52, p.271-280, 2010.
- [164] XL NIE, K. S., The influence of surface reconstruction and C-impurities on photocatalytic water dissociation by TiO₂. **Materials and Technology for Hydrogen Economy, Symposium on Materials and Technology for Hydrogen Economy held at the 2003 MRS Fall Meeting. Boston, USA: Materials Research Society**, v., p.205-210, 2004.
- [165] GU, D.-E., LU, Y., YANG, B.-C., HU, Y.-D., Facile preparation of micro-mesoporous carbon-doped TiO₂ photocatalysts with anatase crystalline walls under template-free condition. **Chemical Communications**, v., p.2453-2455, 2008.
- [166] KIM, M., KIM, K.-D., TAI, W., SEO, H., LUO, Y., KIM, Y., LEE, B., PARK, O., Enhancement of Photocatalytic Activity of TiO₂ by High-Energy Electron-Beam Treatment Under Atmospheric Pressure. **Catalysis Letters**, v. 135, p.57-61, 2010.
- [167] MURPHY, A. B., Does carbon doping of TiO₂ allow water splitting in visible light? Comments on "Nanotube enhanced photoresponse of carbon modified (CM)-n-TiO₂ for efficient water splitting". **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p.363-367, 2008.
- [168] DI VALENTIN, C., PACCHIONI, G., SELLONI, A., Theory of Carbon Doping of Titanium Dioxide. **Chemistry of Materials**, v. 17, p.6656-6665, 2005.

- [169] GAO, H., DING, C., DAI, D., Density functional characterization of C-doped anatase TiO₂ with different oxidation state. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 944, p.156-162, 2010.
- [170] GRACIANI, J. S., ORTEGA, Y., FDEZ. SANZ, J., Carbon Doping of the TiO₂ (110) Rutile Surface. A Theoretical Study Based on DFT. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.1431-1438, 2009.
- [171] LI, Q., XIE, R., LI, Y. W., MINTZ, E. A., SHANG, J. K., Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection of E. coli by Carbon-Sensitized Nitrogen-Doped Titanium Oxide. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p.5050-5056, 2007.
- [172] SHEN, M., WU, Z., HUANG, H., DU, Y., ZOU, Z., YANG, P., Carbon-doped anatase TiO₂ obtained from TiC for photocatalysis under visible light irradiation. **Materials Letters**, v. 60, p.693-697, 2006.
- [173] SUN, H., BAI, Y., CHENG, Y., JIN, W., XU, N., Preparation and Characterization of Visible-Light-Driven Carbonon-Sulfur-Codoped TiO₂ Photocatalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p.4971-4976, 2006.
- [174] CHOI, Y., UMEBAYASHI, T., YOSHIKAWA, M., Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO₂ photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 39, p.1837-1839, 2004.
- [175] IRIE, H., WATANABE, Y., HASHIMOTO, K., Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst. **Chemistry Letters**, v. 32, p.772-773, 2003.
- [176] CHEN, Y. J., WU, J. M., LIN, C. S., JHAN, G. Y., WONG, M. S., KE, S. C., LO, H. H., Role of carbon in titania as visible-light photocatalyst prepared by flat-flame chemical vapor condensation method. **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films**, v. 27, p.862-866, 2009.

- [177] PARK, Y., KIM, W., PARK, H., TACHIKAWA, T., MAJIMA, T., CHOI, W., Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p.355-361, 2009.
- [178] CHU, D., YUAN, X., QIN, G., XU, M., ZHENG, P., LU, J., ZHA, L., Efficient carbon-doped nanostructured TiO₂ (anatase) film for photoelectrochemical solar cells. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, p.357-363, 2008.
- [179] LI, Y., HWANG, D. S., LEE, N. H., KIM, S. J., Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 404, p.25-29, 2005.
- [180] BURDA, C., LOU, Y., CHEN, X., SAMIA, A. C. S., STOUT, J., GOLE, J. L., Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles. **Nano Letters**, v. 3, p.1049-1051, 2003.
- [181] CHEN, X., BURDA, C., The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO₂ nanomaterials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p.5018-5019, 2008.
- [182] CONG, Y., CHEN, F., ZHANG, J., ANPO, M., Carbon and nitrogen-codoped TiO₂ with high visible light photocatalytic activity. **Chemistry Letters**, v. 35, p.800-801, 2006.
- [183] YOSHITAKA, N., TAKESHI, M., TAKESHI, O., YASUNORI, T., **Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films**, AIP, 2005.
- [184] ZHOU, B., SCHULZ, M., LIN, H. Y., SHAH, S. I., QU, J., HUANG, C. P., Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon-doped TiO₂ photoanode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, p.41-49, 2009.
- [185] NIE, X. Z., S. MAENG G. AND SOHLBERG K. , Doping of TiO₂ polymorphs for altered optical and photocatalytic properties, [Article ID 294042]. **Int J Photoenergy**, v., 2009.

- [186] REN, W., AI, Z., JIA, F., ZHANG, L., FAN, X., ZOU, Z., Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, p.138-144, 2007.
- [187] HSU, S. W., YANG, T. S., CHEN, T. K., WONG, M. S., Ion-assisted electron-beam evaporation of carbon-doped titanium oxide films as visible-light photocatalyst. **Thin Solid Films**, v. 515, p.3521-3526, 2007.
- [188] WANG, H., LEWIS, J. P., Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17, p.L209-L213, 2005.
- [189] OHNO, T., TSUBOTA, T., NISHIJIMA, K., MIYAMOTO, Z., Degradation of methylene blue on carbonate species-doped TiO₂ photocatalysts under visible light. **Chemistry Letters**, v. 33, p.750-751, 2004.
- [190] TACHIKAWA, T., TOJO, S., KAWAI, K., ENDO, M., FUJITSUKA, M., OHNO, T., NISHIJIMA, K., MIYAMOTO, Z., MAJIMA, T., Photocatalytic oxidation reactivity of holes in the sulfur- and carbon-doped TiO₂ powders studied by time-resolved diffuse reflectance spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19299-19306, 2004.
- [191] SATOH, N., NAKASHIMA, T., KAMIKURA, K., YAMAMOTO, K., Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates. **Nat Nano**, v. 3, p.106-111, 2008.
- [192] LETTMANN, C., HILDENBRAND, K., KISCH, H., MACYK, W., MAIER, W. F., Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, p.215-227, 2001.
- [193] SERPONE, N., Is the Band Gap of Pristine TiO₂ Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.24287-24293, 2006.

- [194] TRYBA, B., MORAWSKI, A. W., INAGAKI, M., Application of TiO₂-mounted activated carbon to the removal of phenol from water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p.427-433, 2003.
- [195] TRYBA, B., MORAWSKI, A. W., INAGAKI, M., TOYODA, M., Effect of the carbon coating in Fe-C-TiO₂ photocatalyst on phenol decomposition under UV irradiation via photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 64, p.1225-1232, 2006.
- [196] TRYBA, B., MORAWSKI, A. W., INAGAKI, M., TOYODA, M., Mechanism of phenol decomposition on Fe-C-TiO₂ and Fe-TiO₂ photocatalysts via photo-Fenton process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, p.224-228, 2006.
- [197] TRYBA, B., TOYODA, M., MORAWSKI, A. W., INAGAKI, M., Modification of carbon-coated TiO₂ by iron to increase adsorptivity and photoactivity for phenol. **Chemosphere**, v. 60, p.477-484, 2005.
- [198] TRYBA, B., Increase of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Carbon and Iron Modifications. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, 2008.
- [199] TACHIKAWA, T., TOJO, S., KAWAI, K., ENDO, M., FUJITSUKA, M., OHNO, T., NISHIJIMA, K., MIYAMOTO, Z., MAJIMA, T., Photocatalytic Oxidation Reactivity of Holes in the Sulfur- and Carbon-Doped TiO₂ Powders Studied by Time-Resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p.19299-19306, 2004.
- [200] FOO, K. Y., HAMEED, B. H., Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p.1-11, 2010.
- [201] CHANG, S.-H., CHUANG, S.-H., LI, H.-C., LIANG, H.-H., HUANG, L.-C., Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p.1279-1288, 2009.

- [202] GOUVÊA, C. A. K., WYPYCH, F., MORAES, S. G., DURÁN, N., NAGATA, N., PERALTA-ZAMORA, P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 40, p.433-440, 2000.
- [203] ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p.247-255, 2001.
- [204] VIJAYARAGHAVAN, K., WON, S. W., YUN, Y.-S., Treatment of complex Remazol dye effluent using sawdust- and coal-based activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p.790-796, 2009.
- [205] AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, p.927-935, 2000.
- [206] SONG, S., YAO, J., HE, Z., QIU, J., CHEN, J., Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p.204-210, 2008.
- [207] CARNEIRO, P. A., UMBUZEIRO, G. A., OLIVEIRA, D. P., ZANONI, M. V. B., Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p.694-699, 2010.
- [208] GUPTA, V. K., SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p.2313-2342, 2009.
- [209] MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., BRILLAS, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p.105-145, 2009.
- [210] FORGACS, E., CSERHÁTI, T., OROS, G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p.953-971, 2004.

- [211] COLPINI, L. M. S., ALVES, H. J., SANTOS, O. A. A. D., COSTA, C. M. M., Discoloration and degradation of textile dye aqueous solutions with titanium oxide catalysts obtained by the sol-gel method. **Dyes and Pigments**, v. 76, p.525-529, 2008.
- [212] HASSAN, S. S. M., AWWAD, N. S., ABOTERIK, A. H. A., Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p.994-999, 2009.
- [213] OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--A review. **Science of The Total Environment**, v. In Press, Corrected Proof, 2010.
- [214] MATILAINEN, A., SILLANPÄÄ, M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, p.351-365, 2010.
- [215] SERPONE, N., HORIKOSHI, S., EMELINE, A. V., Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, p.114-131, 2010.
- [216] LUCAS, M. S., PERES, J. A., LI PUMA, G., Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p.235-241, 2010.
- [217] CHONG, M. N., JIN, B., CHOW, C. W. K., SAINT, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p.2997-3027, 2010.
- [218] LIZAMA, C., FREER, J., BAEZA, J., MANSILLA, H. D., Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, p.235-246, 2002.

- [219] MOUSSAVI, G., MAHMOUDI, M., Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p.806-812, 2009.
- [220] ANDRZEJEWSKA, A., KRYSZTAFKIEWICZ, A., JESIONOWSKI, T., Adsorption of organic dyes on the aminosilane modified TiO₂ surface. **Dyes and Pigments**, v. 62, p.121-130, 2004.
- [221] JULSON, A. J., OLLIS, D. F., Kinetics of dye decolorization in an air-solid system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p.315-325, 2006.
- [222] ANDRZEJEWSKA, A., KRYSZTAFKIEWICZ, A., JESIONOWSKI, T., Treatment of textile dye wastewater using modified silica. **Dyes and Pigments**, v. 75, p.116-124, 2007.
- [223] OKADA, Y., SUGANE, A., WATANABE, A., MORITA, Z., Color variations of anthraquinone and azo reactive dyes on cellulose caused by nitrogen oxides under wet conditions. **Dyes and Pigments**, v. 76, p.53-63, 2008.
- [224] XUE, Y., HOU, H., ZHU, S., Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, p.272-279, 2009.
- [225] FANCHIANG, J.-M., TSENG, D.-H., Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 77, p.214-221, 2009.
- [226] OLIVEIRA, M. M., SCHNITZLER, D. C., ZARBIN, A. J. G., (Ti,Sn)O₂ Mixed Oxides Nanoparticles Obtained by the Sol-Gel Route. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.1903-1909, 2003.
- [227] DE ALMEIDA FILHO, C., ZARBIN, A. J. G., Hollow porous carbon microspheres obtained by the pyrolysis of TiO₂/poly(furfuryl alcohol) composite precursors. **Carbon**, v. 44, p.2869-2876, 2006.

- [228] ZHANG, H., BANFIELD, J. F., Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.3481-3487, 2000.
- [229] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Powder Diffraction File, Card No. 21-1276, Swarthmore, PA.
- [230] HUAI, Y., HU, X., LIN, Z., DENG, Z., SUO, J., Preparation of nano-TiO₂/activated carbon composite and its electrochemical characteristics in non-aqueous electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p.962-966, 2009.
- [231] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Powder Diffraction File, Card No. 21-1272, Swarthmore, PA..
- [232] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Powder Diffraction File, Card No. 21-1360, Swarthmore, PA..
- [233] ORENDORZ, A., BRODYANSKI, A., LÖSCH, J., BAI, L. H., CHEN, Z. H., LE, Y. K., ZIEGLER, C., GNASER, H., Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, v. 601, p.4390-4394, 2007.
- [234] RIGBY, S. J., AL-OBAIDI, A. H. R., LEE, S.-K., MCSTAY, D., ROBERTSON, P. K. J., The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials. **Applied Surface Science**, v. 252, p.7948-7952, 2006.
- [235] HUANG, Y.-L., LEE, Y.-T., YEH, V., CHENG, C. L., Phonon confinement in individual titanium dioxide nanowires. **Journal of Luminescence**, v. 129, p.1762-1766, 2009.
- [236] SANCHEZ E. ; BOSCH , P. M., Y. , GOMEZ, R., FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel. . **Materials Chemistry and Physics**, v. v.32, n. 2 p. p. 141-152, 1992.

- [237] SANCHEZ, E. L., T.; GOMEZ, R.; BOKHIMI, MORALES, O., Synthesis and characterization of sol-gel Pt/TiO₂ catalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. v. 122, p.309 - 314, 1996.
- [238] CONLEY, R. T. M., I., An investigation of the structure of furfuryl alcohol polycondensates with infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Scienc**, v. v. 7, p.37-52, 1963.
- [239] MILKOVIC, J. M., G.E.; YOUNG, R.A., Interpretation of curing mechanism of furfuryl alcohol resins. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. v. 13, p. 651-672, 1979.
- [240] LI, Y., ZHANG, S., YU, Q., YIN, W., The effects of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by a sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 253, p.9254-9258, 2007.
- [241] TUINSTRA F.; KOENIG, J. L., Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n°3, p.1126-1130, 1970.
- [242] CUESTA, A., DHAMELIN COURT, P., LAUREYNS, J., MARTINEZ-ALONSO, A., M. D. TASCÓN, J., Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p.2875-2879, 1998.
- [243] BURKET, C. L., RAJAGOPALAN, R., MARENCIC, A. P., DRONVAJJALA, K., FOLEY, H. C., Genesis of porosity in polyfurfuryl alcohol derived nanoporous carbon. **Carbon**, v. 44, p.2957-2963, 2006.
- [244] ARAÑA, J., DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M., CABO, C. G. I., GONZÁLEZ-DÍAZ, O., HERRERA-MELIÁN, J. A., PÉREZ-PEÑA, J., FTIR study of gas-phase alcohols photocatalytic degradation with TiO₂ and AC-TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, p.221-232, 2004.

- [245] VELASCO, L. F., PARRA, J. B., ANIA, C. O., Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. **Applied Surface Science**, v. 256, p.5254-5258, 2010.
- [246] WANG, X. L., YAFEI HU, ZHONGHUA CHEN, YUJUAN LIU, WEI ZHAO, GUOHUA, Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p.1061-1067, 2009.
- [247] YU, Y., YU, J. C., YU, J.-G., KWOK, Y.-C., CHE, Y.-K., ZHAO, J.-C., DING, L., GE, W.-K., WONG, P.-K., Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes. **Applied Catalysis A: General**, v. 289, p.186-196, 2005.
- [248] ORENDORZ, A., BRODYANSKI, A., LÖSCH, J., BAI, L. H., CHEN, Z. H., LE, Y. K., ZIEGLER, C., GNASER, H., Structural transformations in nanocrystalline anatase TiO₂ films upon annealing in air. **Surface Science**, v. 600, p.4347-4351, 2006.
- [249] CHOI, H. C., JUNG, Y. M., KIM, S. B., Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, p.33-38, 2005.
- [250] WANG, Z. L., Z. ; HUANG, Y. ; XUE, R.; HUANG, X.; CHEN, L., Characterizations of crystalline structure and eletrical properties of pyrolysed polyfurfuryl alcohol. **Journal of Aplied Physics**, v. 82, nº 11, p.5705-5710, 1997.
- [251] BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S., **Statistics for experimenters : an introduction to design, data analysis, and model building / George E. P. Box, William G. Hunter, J. Stuart Hunter**, Wiley, New York :, 1978.
- [252] JANUS, M., INAGAKI, M., TRYBA, B., TOYODA, M., MORAWSKI, A. W., TiO₂/C Photocatalyst Prepared by Ethanol Vapour Treatment of TiO(OH)₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 9, p.43-48, 2006.

- [253] WANG, P., YAP, P.-S., LIM, T.-T., C-N-S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, p.252-261, 2011.
- [254] YAP, P.-S., LIM, T.-T., LIM, M., SRINIVASAN, M., Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂/AC composite for the adsorption-photocatalytic degradation of aqueous bisphenol-A using solar light. **Catalysis Today**, v. 151, p.8-13, 2010.
- [255] ZALESKA, A., Doped-TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, v. 2, p.157-164, 2008.
- [256] ZHANG, W., LI, Y., WANG, C., WANG, P., Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂-coated activated carbon: Roles of TiO₂ content and light intensity. **Desalination**, v. 266, p.40-45, 2011.
- [257] ROBERT, D., MALATO, S., Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. **Science of The Total Environment**, v. 291, p.85-97, 2002.
- [258] LIN, X., RONG, F., JI, X., FU, D., Carbon-doped mesoporous TiO₂ film and its photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p.276-281, 2011.
- [259] NAIR, R. G., PAUL, S., SAMDARSHI, S. K., High UV/visible light activity of mixed phase titania: A generic mechanism. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, p.1901-1907, 2011.